AUS DEM CHEMISCHEN INSTITUT DER UNIVERSITÄT BRESLAU.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE STUDIEN AN WÄSSERIGEN AMMONIAKLÖSUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

WELCHE NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

MIT GENEHMIGUNG

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER KÖNIGL. UNIVERSITÄT BRESLAU

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

AM DIENSTAG DEN 9. JULI 1901, VORMITTAG 11¼ UHR

IN DER

AULA LEOPOLDINA

ÖFFENTLICH VERTEIDIGEN WIRD

FRANZ GOLDSCHMIDT

AUS BRESLAU.

OPPONENTEN:

FRL. DR. CLARA IMMERWAHR,

HERR CAND. PHIL. OTTO SACKUR.

LEIPZIG

DRUCK VON METZGER & WITTIG

1901.

Vorliegende Arbeit wurde von November 1899 bis Ostern 1901 in der physikalisch-chemischen Abteilung des Breslauer chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn

Geh. Regierungsrat Prof. Dr. **A. Ladenburg**

für das mir bewiesene Interesse bestens zu danken.

Zu besonderem Danke fühle ich mich Herrn

Prof. Dr. **R. Abegg**

für die Anregung zu nachstehender Arbeit und die überaus liebenswürdige Unterstützung bei Ausführung derselben verpflichtet.

MEINER LIEBEN MUTTER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546309_0039

I.

Den Salzen des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums schliefsen sich in ihrem chemischen Verhalten eng an die Ammoniumsalze. Dieselben sind den Salzen der eben genannten Metalle isomorph, ebenso sind ihre Löslichkeitsverhältnisse ähnlich denen der Salze der Kaliumgruppe. So ist allgemein bekannt, dafs das saure Tartrat und das Chloroplatinat des Ammoniumions fast ebenso schwer löslich sind, wie die entsprechenden Salze des Kaliums. Eine weitere Analogie liegt in der Existenz eines dem K_2O_2 analogen Ammonsuperoxyds,[1] sowie in der Existenz eines Ammoniumamalgams, das sich an die Alkaliamalgame anschliefst.

Um so befremdender ist es, dafs das Ammoniumhydroxyd, die den Ammonsalzen zu Grunde liegende Basis, deren Vorhandensein wir in der wässerigen Ammoniaklösung annehmen müssen, durchaus den Charakter einer schwachen Basis zeigt. Rein chemisch zeigt sich dies darin, dafs das Ammoniumhydroxyd aus seinen Salzen durch NaOH, KOH und ähnliche Basen fast vollständig verdrängt wird. Physikalisch-chemisch äufsert sich die Schwäche des Ammoniumhydroxyds in dem Teilungsverhältnis einer Säure zwischen Ammoniumhydroxyd und einer beliebigen starken Base; konkurriert eine solche mit Ammoniak um eine Säure, so läfst sich sowohl aus der Neutralisationswärme[2] wie der Volumenveränderung[3] und anderen physikalischen Eigenschaften der Lösung die Schwäche des Ammoniaks nachweisen. Schliefslich zeigt auch eine Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der wässerigen Ammoniaklösungen, dafs dieselben den Strom sehr schlecht leiten. Daraus müssen wir auf einen sehr geringen Dissoziationsgrad des Ammoniumhydroxyds schliefsen. Da der Dissoziationsgrad einer Basis aber für ihre Stärke bestimmend ist, indem er die Konzentration der Hydroxylionen in ihrer Lösung bestimmt, die ja die Träger der sogenannten basi-

---

[1] Melikoff und Pissarjewsky, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30** (1897), 3145.

[2] Thomsen 1854, vergl. Nernst, Theor. Chemie, S. 480.

[3] Ostwald, *Journ. prakt. Chem.* [2] **18** (1878), 328.

schen Eigenschaften, die Ursache der alkalischen Reaktion sind, so müssen wir das Ammoniumhydroxyd auch vom physikalisch-chemischen Gesichtspunkte als schwache Base bezeichnen.

Ebenso wie das Ammoniak sind auch die von ihm durch Eintritt von Alkylen sich ableitenden organischen Basen mit Ausnahme der sogenannten quaternären Ammoniumbasen schwach.[1] Im allgemeinen verstärkt der Eintritt von Alkoholradikalen den basischen Charakter etwas. Der Dissoziationsgrad der primären, sekundären und tertiären Basen erreicht aber auch nicht annähernd den des Kaliumhydrats.

Sucht man nach einer Erklärung dieser auffallenden Erscheinung, so liegt am nächsten die Annahme eines weitgehenden Zerfalls von Molekülen der Basis und der Wasserabspaltung und Bildung von nichtelektrolytischem Ammoniak bezw. Amin. So würde NH_4OH zerfallen in NH_3 und H_2O, $N(CH_3)H_3OH$ in $N(CH_3)H_2$ und H_2O u. s. w. Beim Auflösen von Ammoniak bezw. von einem Amin in Wasser würde sich also eine umkehrbare Reaktion abspielen. Einerseits verbinden sich ein Molekül Wasser und ein Molekül Amin zu einem Molekül Hydroxyd, welches den Charakter einer Basis hat, also mit den aus ihm sich bildenden Ionen im elektrolytischen Gleichgewicht steht, andererseits würde dieses Hydroxyd in Amin und Wasser zerfallen. Es müfste sich demnach ein Gleichgewichtszustand einstellen zwischen Amin, Aminhydroxyd und Wasser. Die Gröfsenordnung der das Verhältnis von Ammoniak bezw. Amin zu Ammoniumhydroxyd bezw. Aminhydroxyd angebenden Gleichgewichtskonstante wäre dann mafsgebend für die Konzentration der elektrolytisch dissoziierbaren Verbindung in der Lösung. Es kann unter Umständen die elektrolytisch dissoziierbare Verbindung nur einen gewissen mehr oder weniger unbedeutenden Bruchteil der Gesamtkonzentration ausmachen. In diesem Falle würde uns der aus Leitfähigkeitsversuchen bestimmte Dissoziationsgrad nicht das Verhältnis der Ionenkonzentration zur Konzentration des ungespaltenen Elektrolyten anzeigen, sondern das Verhältnis von Ionen zu ungespaltenem Elektrolyt + nicht hydratisierter Verbindung. Wir erfahren dann aus Leitfähigkeitsversuchen nichts über den wahren Dissoziationsgrad der elektrolytischen Verbindung. Denn wenn diese selbst nur in geringer Konzentration vorhanden ist, so kann trotz der geringen Leitfähigkeit doch ein beträchtlicher Bruchteil des Hydroxyds ionisiert sein. Dasselbe hätte dann trotz der schwachen Leitfähigkeit der Ammoniaklösung

[1] Bredig, *Zeitschr. phys. Chem.* **13** (1894), 289.

den Charakter einer starken Base, wodurch die Analogien zwischen dem Ammoniumion und den Kationen der Kaliumgruppe eine vollkommene würde. Aus diesen Betrachtungen geht klar hervor, wie wichtig für die Beurteilung der Stärke des Ammoniaks eine Untersuchung der Gleichgewichtskonstante des Gleichgewichtes zwischen Ammoniak, Wasser und Ammoniumhydroxyd sein mufs. Ergiebt sich für die Konstante der Massenwirkungsgleichung:

$$NH_3.H_2O = k\,NH_4OH$$

ein grofser Wert, so darf man das Ammoniumhydroxyd als stark dissoziiert, also als starke Base ansprechen.

Die eben gemachte Hypothese des Zerfalls von Aminhydroxyd in Nichtelektrolyt und Wasser erklärt übrigens auch, warum die quaternären Basen stark sein müssen. Aus ihrer Formel geht nämlich hervor, dafs eine Wasserabspaltung unmöglich ist, da alle Wasserstoffatome des Ammoniums substituiert sind. Daher könnte ein Zerfall ihres Moleküls nur unter Abspaltung von Alkohol, also durch Lösung einer Kohlenstoffstickstoffbindung stattfinden. Die spontane Lösung einer solchen Bindung widerspräche aber durchaus den auf organischem Gebiet gemachten Erfahrungen. In den meisten Fällen besitzen kohlenstoffreichere, höhere Homologe eine gröfsere Stabilität als die kohlenstoffarmen Anfangsglieder einer Reihe. Dies zeigt sich z. B. darin, dafs die Essigsäure eine recht stabile Verbindung ist, während die Ameisensäure mit grofser Leichtigkeit zerfällt. Auch in der Reihe zweibasischer Säuren zeigt sich ein analoges Verhalten.

In seinem grofsen Lehrbuch der allgemeinen Chemie (Bd. 2, Teil 2, S. 562) giebt Ostwald das Problem, welches die Auflösung eines Gases bietet, das mit dem Lösungswasser sich partiell vereinigt unter Bildung eines sich dissoziierenden Elektrolyten. Solche Fälle liegen aufser beim Ammoniak noch vor beim Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd.

Verstehen wir unter γ die Konzentration der Gasphase, unter g die Gesamtkonzentration des gelösten Gases, unter b die Konzentration des gebildeten Hydrats, unter d die Konzentration der aus dem Hydrat sich bildenden Ionen, so gelten folgende Beziehungen:

$$g - b = l\gamma, \tag{1}$$

$$g - b = k'\ (b - d), \tag{2}$$

$$\frac{d^2}{b - d} = k''. \tag{3}$$

Gleichung (1) drückt die durch das HENRY'sche Gesetz geforderte Proportionalität zwischen der Konzentration der Gasphase (γ) und der des unverändert gelösten Anteils ($g - b$) aus. Wir wollen die Konstante l als die wahre Henrykonstante bezeichnen, im Gegensatz zu dem Proportionalitätsfaktor h, der das Verhältnis der Konzentration der Gasphase zur Konzentration sämtlicher gelöster Bestandteile angiebt und den wir die scheinbare Henrykonstante nennen wollen.

Gleichung (2) giebt das Verhältnis von undissoziiertem Hydrat zu unverändert gelöstem Gas an. Wir nennen k' die Hydratationskonstante.

Das k'' der dritten Gleichung endlich, ist die elektrolytische Dissoziationskonstante des Hydrats. Ebensowenig wie l ist diese Gröfse ohne Kenntnis von k' direkt experimentell bestimmbar. Aus der Leitfähigkeit ergiebt sich nur eine Zahl, die wir mit scheinbarer Dissoziationskonstante bezeichnen wollen und deren Formulierung $\frac{d^2}{g-d}$ ist.

Substituiert man in Gleichung (2) $g - b$ aus der ersten, $b - d$ aus der dritten Gleichung, so folgt

$$l\gamma = \frac{k'}{k''} \cdot d^2$$

$$d \text{ ist also } = \sqrt{\frac{k''}{k'} \cdot l\gamma} \tag{4}$$

Ferner folgt aus Gleichung (3) $b = d + \frac{d^2}{k''}$.

Aus dieser Gleichung und aus Gleichung (1) folgt:

$$g - d - \frac{d^2}{k''} = l\gamma .$$

Setzt man den Wert aus Gleichung (4) für d ein, so folgt die von b und d freie Gleichung:

$$g = l\gamma\left(1 + \frac{1}{k'}\right) + \sqrt{\frac{k''}{k'} \cdot l\gamma} = l\gamma\left(1 + \frac{1}{k'} + \sqrt{\frac{k''}{k'\, l\gamma}}\right).$$

Die Zahl h, welche das Verhältnis $g : \gamma$ ausdrückt, ist die sogen. scheinbare Henrykonstante. Dieselbe hat also den Wert

$$h = l\left(1 + \frac{1}{k'} + \sqrt{\frac{k''}{k'\, l\gamma}}\right).$$

Wir sehen, daſs h von der wahren Henrykonstante l um so weniger abweichen wird, je näher der Inhalt der Klammer dem Werte 1 kommt, d. h. je kleiner das zweite und das dritte Glied sind. Dies wird der Fall sein bei einer geringfügigen Hydratation und einer unbedeutenden Ionisation. Denn dann ist k' groſs und k'' klein, das zweite und dritte Glied deshalb gegen 1 zu vernachlässigen. Die von Ostwald aufgestellte Gleichung enthält 3 Unbekannte: l, k' und k''. Um k' kennen zu lernen, müſsten also l und k'' experimentell zu ermitteln sein, was nicht möglich ist; das Experiment führt immer nur zur scheinbaren Henrykonstante bezw. Dissoziationskonstante.

Im Jahre 1899 versuchten Hantzsch und Sebaldt[1] der Lösung des Ammoniakproblems durch das Experiment näher zu treten. Sie stellten die Frage: „Ist der geringe elektrolytische oder der groſse nichtelektrolytische Dissoziationsgrad des Ammoniumhydroxyds die Ursache seiner geringen Hydroxylkonzentration, existiert also viel Ammoniumhydroxyd, welches wenig ionisiert ist oder existiert wenig Ammoniumhydroxyd neben viel Ammoniak + Wasser, welches wie starke Elektrolyte fast völlig in Ionen gespalten ist?“

Hantzsch und Sebaldt weisen zwar auf die Methode von Drude[2] zur Erkennung von Hydroxylgruppen aus der anomalen Dispersion im ultraroten Gebiet hin, äuſsern aber Bedenken gegen die Anwendbarkeit derselben bei Stickstoffverbindungen, weshalb sie von ihrer Anwendung absehen.

Sie versuchen dem Problem durch Anwendung des Nernst'schen Verteilungssatzes näher zu kommen. Dieser Satz hat durch zahlreiche experimentelle Bestätigungen „den Charakter eines Gesetzes erhalten“. Man ist deshalb mit den Verfassern berechtigt, aus einer Verschiebung des Teilungskoëffizienten bei stattfindender Beeinflussung des Systems auf eine Veränderung des verteilten Stoffes (oder des Lösungsmittels, auf welche Möglichkeit die Verfasser nicht hinweisen) zu schlieſsen. Die Gröſse der Verschiebung giebt dann ein Maſs der Veränderung.

Da nach dem Massenwirkungsgesetz Ammoniumhydroxyd und Ammoniak in proportionalen Mengen vorhanden sein müssen, also auch $NH_{3aq} + NH_4OH : NH_3$ in einem konstanten Verhältnisse steht,

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 258; über den Zustand wässeriger Ammoniak- und Aminlösungen.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **23** (1897), 304.

so läfst sich nichts darüber aussagen, ob sich der konstante Teilungskoeffizient auf $NH_3 : NH_{3aq}$ bezieht oder auf $NH_3 : NH_{3aq} + NH_4OH$.

Von Interesse ist es aber, zu untersuchen, ob die Verteilung in normaler Weise durch isohydrische Beeinflussung der Ionen des gelösten Amins beeinflufst wird. Hantzsch und Sebaldt haben daher die Verteilung nach Zusatz von starken Alkalien und von Chlorhydraten der betreffenden Base bei Ammoniak und Piperidin gemessen. Durch Zusatz von NaOH wurde, wie zu erwarten war, der Verteilungskoeffizient kleiner, d. h. die Wasserlöslichkeit der Base nahm ab. Dies war vorauszusehen, da durch die Hydroxylionen des NaOH die Ionisation der Base eine starke Zurückdrängung erfährt, also der undissoziierte Anteil wachsen mufs. Dagegen zeigten sich die Chlorhydrate seltsamerweise der Verteilung gegenüber wirkungslos. Ganz ähnliche Resultate erhielt auch W. Gaus,[1] welcher bei Zusatz einbasischer Ammonsalze zu Ammoniak sogar in einzelnen Fällen eine Tensionsabnahme fand. Das wesentlichste Resultat der Arbeit von Hantzsch und Sebaldt ist die Feststellung einer starken Abhängigkeit der Verteilung von Ammoniak und verschiedenen Aminbasen zwischen Wasser und Benzol von der Temperatur. Der Temperaturkoeffizient hat negatives Vorzeichen. Die Wasserlöslichkeit nimmt also mit steigender Temperatur ab. Von einer gewissen Temperatur an bleibt der Verteilungskoeffizient konstant. Diese Thatsachen sind äufserst auffallend, da in der Mehrzahl aller Fälle das Verteilungsverhältnis nur äufserst wenig von der Temperatur abhängig ist. Hantzsch und Sebaldt ziehen daraus den Schlufs, dafs bei tiefen Temperaturen in der wässerigen Phase Molekularverbindungen der Amine mit Wasser vorhanden sind, welche mit steigender Temperatur zerfallen unter Freiwerden normaler Aminmoleküle, welche sich dann an der Verteilung zwischen Wasser und Benzol beteiligen können. Bei einer gewissen Temperatur ist die Anhydrisierung des Amins vollendet, der Verteilungskoeffizient wird konstant. Die Verfasser schreiben diesen Aminhydraten indifferenten Charakter zu.[2] Gegen die Auffassung der Hydrate als wahre basische Hydroxylverbindungen spricht der Umstand, dafs die Gröfse des Temperaturkoeffizienten in keiner Beziehung zur Stärke der betreffenden Basen steht, dafs zweitens auch an nichtbasischen Verbindungen, wie Eisenrhodanid, die Abhängigkeit des Teilungskoeffizienten von

[1] W. Gaus, *Z. anorg. Chem.* **25** (1900); ferner: Inaugural-Dissertation, Breslau 1900, S. 22.

[2] l. c., S. 292.

der Temperatur beobachtet worden ist und dafs drittens die Existenzfähigkeit indifferenter Hydrate bewiesen ist durch die Isolierung von Hydrazinhydrat[1] und Äthylendiaminhydrat, welche beide nicht den Charakter kaliartiger Basen tragen.

Das Auftreten eines Temperaturkoeffizienten der Verteilung läfst übrigens interessante Schlüsse über die Differenz der Lösungswärmen des Ammoniaks in den beiden Lösungsmitteln Wasser einerseits und Benzol oder Chloroform andererseits, zu, mithin auch über die Differenz der Mischungswärmen des kondensierten NH_3 mit den beiden Lösungsmitteln; denn die Mischungswärme ist die Differenz von Lösungs- und Kondensationswärme.

Aus thermodynamischen Gründen ist einleuchtend, dafs die Verteilung eines Stoffes nur dann unbeeinflufst oder nur wenig beeinflufst von der Temperatur vor sich gehen wird, wenn der Vorgang der Verteilung von gar keiner oder einer nur unbeträchtlichen Wärmetönung begleitet ist. Dies wird dann der Fall sein, wenn die Lösungswärme des Stoffes in beiden Lösungsmitteln von gleicher Gröfse ist. Besitzt die Verteilung einen Temperaturkoeffizienten, so müssen wir daraus schliefsen, dafs die Verteilung mit dem Auftreten einer Wärmetönung, einer mefsbaren Verteilungs- oder Übergangswärme verknüpft ist. Dieser Schlufs ist selbstverständlich, wenn wir die für die Temperaturbedingung der Dampfdruckänderung geltende Gleichung in wohl angebrachter Verallgemeinerung auf die Verteilung ausdehnen. Die Verdampfung ist ja eigentlich nur ein Spezialfall der Verteilung, nämlich die Verteilung zwischen flüssiger Phase und Vakuum.

Die betreffende Gleichung lautet:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{q}{RT^2}.$$

Hierin bedeutet p den Dampfdruck, q die molekulare Verdampfungswärme.

Bei Verallgemeinerung der Gleichung wird dann p zum Mafs der Verteilungskoëffizienten, q zur Verteilungs- oder Übergangswärme. Die Gröfse von q ist bedingt durch die Differenz der Lösungswärmen in beiden Lösungsmitteln. Die Verteilungswärme wird positives Vorzeichen haben, wenn der Stoff übergeht aus einem Lösungsmittel, in dem er sich mit geringer Wärmeentwicklung löst, in ein Lösungsmittel, in dem seine Lösungswärme grofs ist. Im umgekehrten Falle

[1] Curtius und Schulz, *Journ. prakt. Chem.* **42**, 521.

werden wir eine negative Verteilungswärme haben. Bei Vorgängen der zweiten Art wird natürlich nach dem Le Chatelier'schen Prinzip der Übergang in das Lösungsmittel mit geringer Lösungswärme durch Temperatursteigerung begünstigt werden, und dann werden wir einen negativen Temperaturkoeffizienten des Verteilungskoeffizienten $L : l$ haben, wenn L in diesem Ausdruck die Konzentration des Stoffes in dem Lösungsmittel bedeutet, in dem er sich mit grofser Lösungswärme löst, l die Konzentration in dem Lösungsmittel mit kleiner Lösungswärme.

Im speziellen Falle des Ammoniaks müssen wir aus den von Hantzsch und Sebaldt beobachteten Erscheinungen schliefsen, dafs die Lösungswärme des Ammoniaks in Wasser viel gröfser ist, als in organischen Lösungsmitteln. Dies spricht für das Vorhandensein einer chemischen Reaktion mit dem Lösungsmittel, also einer Hydratisierung. Es stimmen mit dieser Annahme überein die folgenden thermochemischen Daten:

Für 1 g Ammoniak ist die Kondensationswärme nach Regnault	295 cal
Die Lösungswärme (in viel Wasser) nach Thomsen .	495 „
also die Mischungswärme	200 „

Diese beträchtliche Wärmetönung müssen wir als Hydratationswärme auffassen, die molekulare Hydratationswärme des Ammoniaks beträgt dann 3400 cal.

So wertvoll und interessant die Ergebnisse der Arbeit von Hantzsch und Sebaldt nun auch sind, so ist doch durch dieselben das eigentliche Ammoniakproblem, wie es die Verfasser selbst in der Einleitung zu ihrer Arbeit präzisieren, einer exakten Lösung noch nicht zugeführt worden.

Es erschien daher nicht überflüssig, einen neuen Versuch der Annäherung an das Problem zu wagen.

Die Ermittelung der Hydratationskonstante auf Grund der von Ostwald aufgestellten Gleichung stöfst, wie schon oben auseinandergesetzt, auf die Schwierigkeit, dafs l und k'' experimentell nicht zu ermitteln sind. Es handelt sich also darum, eine von diesen Gröfsen freie Gleichung aufzustellen. Dies gelingt durch Kombination zweier unabhängiger Massenwirkungsgleichungen, die man erhält, wenn man durch Veränderung der aktiven Masse des in der Hydratationsgleichung vorkommenden Wassers, welche Ostwald einfach, wie

üblich, als konstant annimmt, die Bedingungen des Gleichgewichts variiert.

Ich nenne G die durch Titration gefundene Gesamtkonzentration der Lösung, NH_3 die Konzentration des Ammoniaks in der Gasphase, NH_{3aq} die Konzentration des unverändert gelösten Anteils, wobei der Index aq nur die Zugehörigkeit zur wässerigen Phase, dagegen in keiner Weise eine Hydratation andeuten soll, NH_4' die Ionenkonzentration. Unter l ist die wahre Henrykonstante, unter k die Hydratationskonstante, unter c die experimentell gefundene Dissoziationskonstante zu verstehen. Dann gelten die folgenden Beziehungen:

$$NH_{3aq} + NH_4OH = G - NH_4',$$

$$NH_4OH = \frac{NH_{3aq} \cdot H_2O}{k},$$

$$NH_{3aq} = l.NH_3$$

$$l.NH_3\left(1 + \frac{H_2O}{k}\right) = G - NH_4'.$$

Ferner gilt:

$$NH_4' \cdot OH' = [NH_4']^2 = c(G - NH_4'),$$

$$G - NH_4' = \frac{[NH_4']^2}{c},$$

also

$$\frac{k + H_2O}{k} = \frac{[NH_4']^2}{l.c.NH_3}. \qquad (I)$$

In dieser Gleichung sind alle Gröfsen aufser l experimentell bestimmbar. NH_3 ergiebt sich aus Dampfdruck-, NH_4' aus Leitfähigkeitsmessungen.

Variieren wir jetzt durch Auflösen eines chemisch indifferenten Stoffes, etwa Harnstoff, den Dampfdruck und somit die diesem proportionale aktive Masse des Wassers, so erhalten wir eine zweite der obigen genau korrespondierende Gleichung. Nennen wir die veränderte aktive Masse des Wassers — dieselbe wird dem Molenbruch entsprechend vermindert[1] — H_2O', so lautet die neue Gleichung:

$$\frac{k + [H_2O]'}{k} = \frac{[NH_4']^2}{l.c.NH_3'} \qquad (II)$$

[1] Nernst, *Zeitschr. phys. Chem.* **11** (1893), 345.

$NH_4^{\cdot\cdot}$ und NH_3', die durch die Auflösung des Harnstoffes veränderten Leitfähigkeits- und Dampfdruckgröfsen werden wieder durch das Experiment ermittelt.

Dividieren wir jetzt Gleichung (I) durch Gleichung (II), so erhalten wir:

$$\frac{H_2O + k}{H_2O' + k} = \frac{[NH_4^{\cdot}]^2 \cdot NH_3'}{[NH_4^{\cdot\cdot}]^2 \cdot NH_3} \quad \text{(III)}$$

In dieser Gleichung sind alle Gröfsen aufser k experimentell bestimmbar, somit ein Weg zur Auffindung von k gewiesen.

An Stelle des Verhältnisses der Quadrate der Ionenkonzentrationen kann man unmittelbar das Verhältnis der Quadrate der direkt gemessenen Leitfähigkeiten einführen, ebenso können statt des Verhältnisses der Ammoniakkonzentrationen in der Gasphase unmittelbar die Dampfdrucke eingeführt werden, da der Druck eines Gases dem Volumen umgekehrt, also der Konzentration direkt proportional ist.

So lautet denn die vereinfachte Gleichung, in der p den Dampfdruck, λ die Leitfähigkeit bedeuten möge:

$$\frac{k + H_2O}{k + H_2O'} = \frac{(\lambda)^2 . p'}{(\lambda')^2 . p}.$$

Um mit Hilfe dieser Gleichung den wahren numerischen Wert von k zu erfahren, bleibt allerdings eine Schwierigkeit zu überwinden. Dieselbe besteht darin, dafs die aktive Masse des Wassers auf Grund unserer heutigen Kenntnisse sich nicht in Einheiten molaren Konzentrationsmafses ausdrücken läfst. Wir wissen nicht, wie die Konzentration des chemisch aktiven Lösungsmittels in Massenwirkungsgleichungen auszudrücken ist. Beim Wasser tritt noch die besondere Komplikation hinzu, dafs dasselbe in beträchtlichem Mafse polymere Moleküle enthält; da der Assoziationsgrad unbekannt ist, läfst sich nicht einmal etwas Näheres über das Verhältnis dieser zu den einfachen Molekülen aussagen.

Es mufs noch bemerkt werden, dafs die lineare Proportionalsetzung der aktiven Masse des Wassers mit dem Dampfdruck nur statthaft ist für den Fall der Bildung eines Monohydrats, d. h. wenn nur ein Molokül Wasser in Reaktion tritt. Bildet sich ein Polyhydrat mit $n H_2O$, so tritt das Wasser in der Massenwirkungs-

gleichung in der n-ten Potenz auf. Die obige Gleichung ginge dann über in:

$$\frac{k + [H_2O]^n}{k + [H_2O']^n} = \frac{[\lambda]^2 p'}{[\lambda']^2 p}.$$

A priori drängt aber nichts zur Annahme einer Polyhydratbildung, die Aufstellung obiger Gleichung (III) erscheint also als vollkommen zulässig.

Da man keinen festen Anhalt für das Konzentrationsmafs des Wassers hat, so scheint es vorteilhaft, die aktive Masse des reinen Wassers der mathematischen Einfachheit wegen mit 100 zu bezeichnen. Durch Ermittelung des wahren Wassergewichtes aus dem spezifischen Gewichte der Lösungen und Berechnung des Molenbruches sind dann die aktiven Massen der untersuchten Lösungen leicht festzustellen.

Dies willkürliche Konzentrationsmafs kann, sobald nähere Aufschlüsse über die Natur des Lösungsmittels vorliegen, durch den wahren Wert ersetzt werden, so dafs sich aus dem mit seiner Hilfe bestimmten Werte von k dann mit Leichtigkeit der wahre numerische Wert der Hydratationskonstante durch Umrechnung finden läfst. Die experimentellen Daten wurden durch Dampfdruck- und Leitfähigkeitsmessungen an Ammoniaklösungen gefunden, denen zur Erniedrigung der aktiven Masse des Wassers Harnstoff in 2 Konzentrationen (normal und anderthalbfach normal) zugesetzt wurde. Untersucht wurden 3 Ammoniakkonzentrationen, ungefähr 0.5, 0.75 und 1 normal. Die Ausführung der Dampfdruckmessungen geschah nach der von Gahl[1] angegebenen Methode in der Modifikation von Gaus.[2]

Der Apparat glich im wesentlichen dem von Gaus benützten. Das zur Entwicklung des Knallgases benützte Voltameter wurde durch einen grofsen Gummistopfen verschlossen, der von den Zuführungsdrähten der Nickelelektroden durchbohrt wurde. Dieser Verschlufs gewährleistet vollkommene Gasdichtigkeit, während bei dem zuerst angewendeten Korkverschlufs mit Marineleimdichtung sehr leicht Fehlerhaftigkeiten des Verschlusses vorkommen. Eine gröfsere Anzahl von Versuchsreihen mifslang, da Natronlauge durch die kapillaren Fugen des Korkes drang und die Marineleimverkittung

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **33** (1900), 178.

[2] Inauguraldissertation Breslau 1900, S. 11—18.

angriff, wodurch Undichtigkeiten entstanden. Es empfiehlt sich als Voltameter ein ziemlich hohes Gefäfs (von etwa 25 cm Höhe) zu wählen und dieses nur bis zur Hälfte mit 15%iger Natronlauge zu beschicken, da die Füllung beim Entwickeln des Knallgases stark ins Schäumen gerät und bei Aufserachtlassen der nötigen Vorsicht leicht Natronlauge mitgerissen wird, die natürlich den Ammoniakdampfdruck verändern mufs. Als Dichtungsmittel für die Helme der Absorptionsflaschen wurde ein Kitt von 5 Teilen Wachs und 6 Teilen Kolophonium verwendet, welcher äufserst fest und wasserbeständig ist. Letztere Eigenschaft wird von Gaus auch dem Marineleim nachgerühmt, doch hat sich gezeigt, dafs derselbe ein dauerndes Unterwasserbleiben nicht verträgt und sich allmählich ablöst. Anscheinend wird er auch von Mikroorganismen, die sich in dem auf 25° temperierten Thermostaten trotz Thymolzusatzes stets einstellen, angegriffen. Ein Kugelrohr mit Watte ist zum Zurückhalten etwa mitgeführter Flüssigkeitströpfchen vor das Leitfähigkeitsgefäfs gelegt. Als Vorlage wurde statt des von Gaus angegebenen Leitfähigkeitsgefäfses, bei dem die Zuführungsdrähte durch einen mit Paraffinöl gefüllten Glasmantel gegen das Wasser des Thermostaten isoliert werden, bei einem Teil der Versuche eine zweckmäfsigere Form benützt. Durch die Paraffinisolierung findet nämlich ein sehr langsamer Temperaturaustausch statt, so dafs die Temperaturkonstanz meist erst nach einer halben Stunde erreicht ist. Bei dem neuen Leitfähigkeitsgefäfs wird die Zuführung des Stromes durch 2 mit Quecksilber gefüllte, über die aus dem Gefäfs austretenden Elektrodenzuführungen aufgeschmolzene Glasröhrchen besorgt, so dafs sich eine besondere Isolation erübrigt. Dadurch wurde nach wenigen Minuten Temperaturkonstanz erzielt.

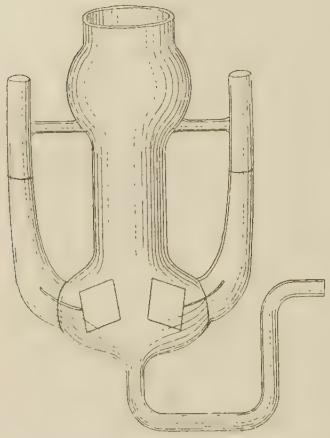

Fig. 1.

Die Messungen wurden bei 25° im Thermostaten ausgeführt, die Temperaturregulierung wurde durch einen Chloroformregulator besorgt, die Schwankungen betrugen $\pm 0.05°$.

Die Ammoniakkonzentration der zum Vergleich benützten

Lösungen war nicht streng konstant. Sie pflegte bei den 3 Lösungen der einzelnen Versuchsreihe, die aus der Untersuchung einer harnstofffreien, einer in Bezug auf Harnstoff normalen und einer 1.5 normalen Lösung bestand, um einen geringen Betrag ($1-3\,^0/_0$) zu variieren. Die Dampfdrucke und Leitfähigkeiten wurden dann auf eine einheitliche Konzentration des Ammoniaks für alle Lösungen einer Versuchsreihe umgerechnet durch einfaches Proportionalsetzen der untersuchten Gröfse mit der Konzentration. Dies ist erlaubt, weil das HENRY'sche Gesetz für so geringe Konzentrationsintervalle, wie hier in Betracht kommen, als gültig betrachtet werden darf, und ebenso in kleinen Intervallen die Leitfähigkeitskurve des Ammoniaks angenähert linear verläuft. In den folgenden Tabellen sind die gefundenen Versuchsresultate niedergelegt.

In den Tabellen werden die an ungefähr halbnormalen Lösungen gefundenen p-Werte (in Millimeter Hg) umgerechnet auf die Konzentration 0.553 norm. Die Werte der ungefähr 0.82 norm. Lösungen wurden umgerechnet auf 0.820 norm., die der ungefähr 1.1 norm. auf 1.106 norm.

I. NH_3 0.549 n.

p
7.08
7.00
7.04
7.05
Mittel: 7.04
umgerechnet: 7.09.

II. NH_3 0.553 n. + 1 Mol. CON_2H_4

p
7.51
7.58
7.52
7.58
7.49
7.54
7.59
Mittel: 7.54

III. NH_3 0.538 n. + 1.5 Mol. CON_2H_4

p
7.53
7.51
7.59
7.52
7.60
7.54
7.52
Mittel: 7.54
umgerechnet: 7.76.

IV. NH_3 0.820 n.

p
10.79
10.86
10.80
10.79
Mittel: 10.81

V. NH_3 0.818 n. + 1 Mol. CON_2H_4

p
11.35
11.41
11.42
11.36
Mittel: 11.39
umgerechnet: 11.42.

VI. NH_3 0.819 n. + 1.5 Mol. CON_2H_4

p
11.72
11.65
11.74
11.67
Mittel: 11.70
umgerechnet: 11.72.

VII. NH_3 1.106 n.

p
14.63
14.59
14.55

Die Werte von Versuchsreihe VII wurden, weil mit Unsicherheit behaftet, zur Berechnung nicht mitbenutzt.

VIII. NH_3 1.086 n.

p
14.36
14.49
14.50
14.39
14.53
Mittel: 14.45
umgerechnet: 14.73

IX. NH_3 1.087 n. + 1 Mol. CON_2H_4

p
15.13
15.15
15.16
15.16
Mittel: 15.15
umgerechnet: 15.42.

X. NH_3 1.095 n. + 1.5 Mol. CON_2H_4

p
15.63
15.46
15.68
15.57
Mittel: 15.58
umgerechnet: 15.74.

XI. NH_3 1.091 n. + 1.5 Mol. CON_2H_4

p
15.39
15.54
15.54
15.49
Mittel: 15.49
umgerechnet: 15.73.

In den beiden folgenden, zusammenfassenden Tabellen bezeichnen die Indices von p bezw. λ die molekulare Konzentration des Harnstoffs in den betreffenden Lösungen. Unter n befinden sich die NH_3-Titer. In Kolumne IV und VI der Dampfdrucktabelle befinden sich in Prozent ausgedrückt die Erhöhungen, die der Wert von p_0 durch

den Harnstoffzusatz erfährt, analog in Kol. IV u. VI der Tabelle über λ^1 der Rückgang von λ_0.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
n	p_0	$p_{1\cdot0}$	% +	$p_{1\cdot5}$	% +
0.553	7.09	7.54	6.4	7.76	9.5
0.820	10.81	11.42	5.6	11.72	8.4
1.106	14.73	15.42	4.7	15.73	6.8

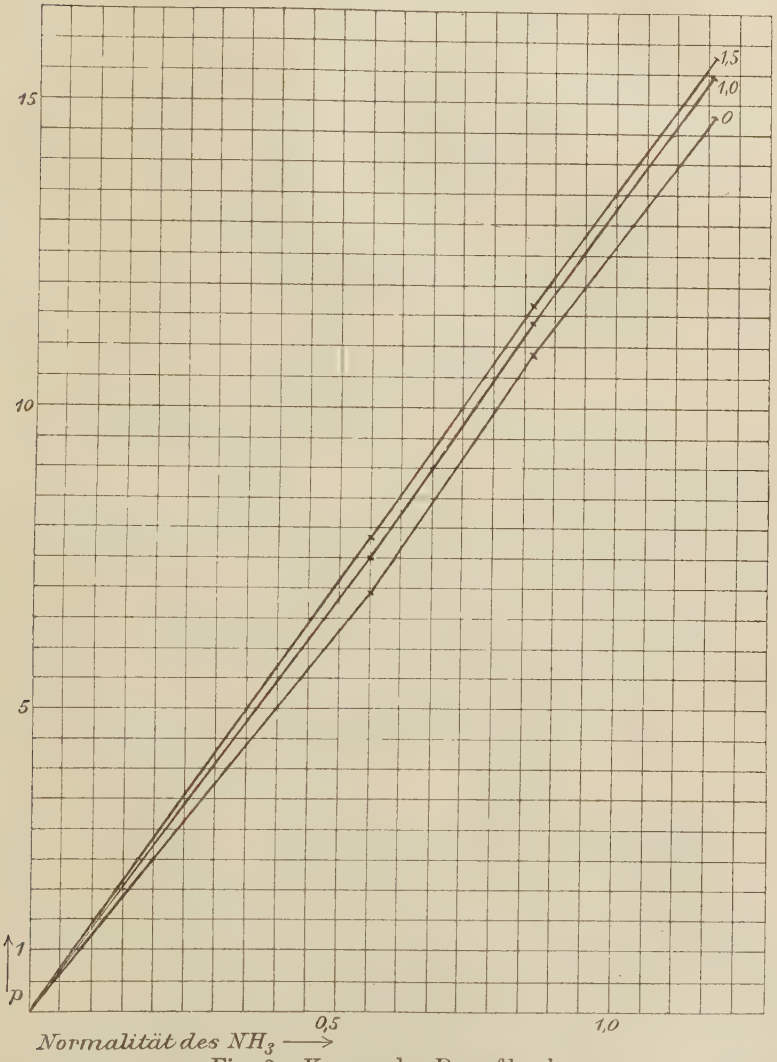

Fig. 2. Kurven der Dampfdrucke.

[1] Die Werte sind durch 10^4 zu dividieren.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
n	λ_0	$\lambda_{1\cdot0}$	% −	$\lambda_{1\cdot5}$	% −
0.553	826	747	9.6	712	13.8
0.820	967	863	10.8	815	15.8
1.106	1081	957	11.5	913	15.5

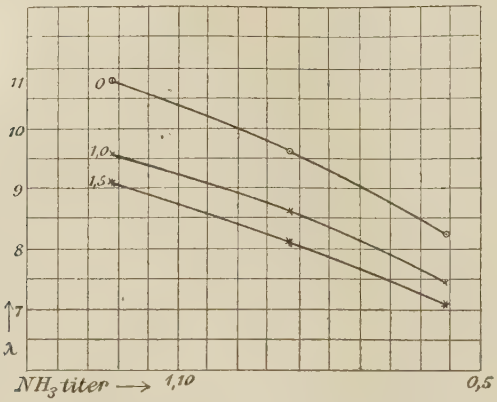

Fig. 3. Kurve der Leitfähigkeiten.

Wie die erste Tabelle zeigt, herrscht angenäherte Proportionalität zwischen der vom Harnstoff ausgeübten Dampfdruckerhöhung und seiner Konzentration.

Die nächsten Tabellen enthalten die spezifischen Gewichte (s) der untersuchten Lösungen, die in 1 l Lösung enthaltenen Wassermengen (W), in Mol. ausgedrückt, sowie die Molenbrüche[1] $\frac{n}{N+n}$. Der Harnstoffgehalt der Lösungen ist wieder durch Indices ausgedrückt.

Tabelle über s.

I.	II.	III.	IV.
n	s_0	$s_{1\cdot0}$	$s_{1\cdot5}$
0.553	0.996	1.012	1.019
0.820	0.994	1.010	1.017
1.106	0.992	1.007	1.015

Die Werte von Kolumne II sind nach Lunge und Wiernik (Tabelle im Chemikerkalender) angegeben.

[1] n bedeutet die Mole gelösten Stoffes, N die vorhandenen Mole Lösungsmittel. Der Ausdruck $\frac{n}{N+n}$ hat die Bedeutung der relativen Dampfdruckerniedrigung. Vergl. Ostwald, Grundrifs, S. 201 u. 321.

Tabelle über W.

I.	II.	III.	IV.
n	W_0	$W_{1\cdot0}$	$W_{1\cdot5}$
0.553	54.83	52.39	51.11
0.820	54.45	52.00	50.72
1.106	54.05	51.56	50.33

Tabelle $\frac{n}{N+n}$.

I.	II.	III.	IV.
n_{NH_3}	$\left(\frac{n}{N+n}\right)_0$	$\left(\frac{n}{N+n}\right)_{1\cdot0}$	$\left(\frac{n}{N+n}\right)_{1\cdot5}$
0.553	0.010	0.029	0.039
0.820	0.015	0.034	0.044
1.106	0.020	0.039	0.049

Tabelle der aktiven Massen des Wassers ($[H_2O]$), bezogen auf reines Wasser = 100.

I.	II.	III.	IV.
n	$[H_2O]_0$	$[H_2O]_{1\cdot0}$	$[H_2O]_{1\cdot5}$
0.553	99.0	97.1	96.1
0.820	98.5	96.6	95.6
1.106	98.0	96.1	95.1

Für jede Ammoniakkonzentration gelten nun die folgenden 2 Gleichungen:

$$1.\quad \frac{k + [H_2O]_0}{k + [H_2O]_{1\cdot0}} = \frac{\lambda_0^2 \cdot p_{1\cdot0}}{\lambda_{1\cdot0}^2 \cdot p_0}$$

$$2.\quad \frac{k + [H_2O]_0}{k + [H_2O]_{1\cdot5}} = \frac{\lambda_0^2 \cdot p_{1\cdot5}}{\lambda_{1\cdot5}^2 \cdot p_0}$$

So erhalten wir die folgenden 6 Gleichungen:

Ausrechnung der Gleichungen:

$$1.\quad \frac{k + 99}{k + 97.1} = \frac{(826)^2 \times 7.54}{(747)^2 \times 7.09} = 1.300$$

$$k = \frac{99 - 97.1 \times 1.300}{0.300} = \mathbf{-91.0}$$

$$2.\quad \frac{k + 99}{k + 96.1} = \frac{(826)^2 \times 7.76}{(712)^2 \times 7.09} = 1.473$$

$$k = \frac{99 - 96.1 \times 1.473}{0.473} = \mathbf{-90.1}$$

3. $$\frac{k + 98.5}{k + 96.6} = \frac{(967)^2 \times 11.42}{(863)^2 \times 10.81} = 1.326$$

$$k = \frac{98.5 - 96.6 \times 1.326}{0.326} = -90.8$$

4. $$\frac{k + 98.5}{k + 95.6} = \frac{(967)^2 \times 11.72}{(815)^2 \times 10.81} = 1.526$$

$$k = \frac{98.5 - 95.6 \times 1.526}{0.526} = -90.1$$

5. $$\frac{k + 98}{k + 96.1} = \frac{(1081)^2 \times 15.42}{(957)^2 \times 14.73} = 1.336$$

$$k = \frac{98 - 96.1 \times 1.336}{0.336} = -90.5$$

6. $$\frac{k + 98}{k + 95.1} = \frac{(1081)^2 \times 15.73}{(913)^2 \times 14.73} = 1.497$$

$$k = \frac{98 - 95.1 \times 1.497}{0.497} = -89.3$$

In der folgenden Tabelle der negativen Hydratationskonstantenwerte ist der Harnstoffgehalt der zwei Lösungen, deren p- und λ-Werte zur Aufstellung der Bestimmungsgleichung für jeden einzelnen k-Wert kombiniert wurden, ausgedrückt durch die als Indices zu k gesetzten Quotienten. So bedeutet z. B. $k_{0/1.5}$, dafs die Gleichung zur Berechnung von k aufgestellt wurde mit Hilfe der zwei Gleichgewichtsgleichungen, welche für die harnstofffreie und die 1.5 Mol. CON_2H_4 enthaltende Lösung gelten.

Tabelle.

I.	II.	III.
n	$k_{0/1.0}$	$k_{0/1.5}$
0.553	−91.0	−90.1
0.820	−90.8	−90.1
1.106	−90.5	−89.3

Das Resultat der Berechnung ist ein äufserst merkwürdiges. Wie die Werte der Tabelle zeigen, erhält man für k allerdings einen recht guten konstanten Wert. Die Abweichungen vom Mittelwert betragen im ungünstigsten Falle etwas über 1%, im allgemeinen weniger als 1%. Der erhaltene Wert für k ist aber negativ, hat also chemisch

betrachtet nicht den geringsten Sinn. Man könnte daraus schliefsen, dafs die aufgestellten Massenwirkungsgleichungen den thatsächlich stattfindenden chemischen Reaktionen nicht entsprechen. Die am nächsten liegende Annahme der Bildung eines Monohydrats dürfte sich also möglicherweise nicht mit den Thatsachen decken. Dafs der für k gefundene negative Wert trotzdem konstant ist, ist äufserst seltsam. Bemerkenswert ist, dafs die mit Benützung der an den in Bezug auf Harnstoff 1.5-normalen Lösungen gemachten Beobachtungen berechneten Werte etwas niedriger sind, als die Werte, welche mit Hilfe der an den 1 Mol. Harnstoff enthaltenden Lösungen erhaltenen Resultate berechnet wurden. Ebenso scheint bei konstanter Harnstoffkonzentration mit steigendem Ammoniaktiter der Wert abzunehmen. Eine Deutung dieser höchst interessanten Resultate ist bisher nicht gelungen; doch zeigt die Konstanz der k-Werte, dafs die zu Grunde liegenden Messungen exakt sind. Ein Versuch, unter Aufrechterhaltung der am Anfang aufgestellten Massenwirkungsgleichung die Negativität der Konstante zu erklären, bestände in der Annahme einer Veränderung der Wasserlöslichkeit des Ammoniaks durch den Harnstoffzusatz. In diesem Falle wäre es natürlich unmöglich, das Hydratationsgleichgewicht des Ammoniaks durch Variation der aktiven Masse des Wassers mit Hilfe von Zusätzen zu ermitteln, zum mindesten so lange man nicht die Löslichkeitsänderung genau quantitativ kennt. Wie erinnerlich, war die zur Berechnung der Hydratationskonstante gewonnene Gleichung:

$$\frac{H_2O + k}{H_2O' + k} = \frac{[NH_4^{\cdot}]^2 \cdot NH_3'}{[NH_4^{\cdot}]^2 \cdot NH_3}$$

durch Division zweier Gleichungen gewonnen wordeu und zwar lauteten dieselben:

$$\frac{k + H_2O}{k} = \frac{[NH_4^{\cdot}]}{l.c.NH_3} \qquad (I)$$

$$\frac{k + H_2O'}{k} = \frac{[NH_4^{\cdot}]^2}{l.c.NH_3'} \qquad (II)$$

Aus diesen Gleichungen heben sich l und c weg. Ändert sich nun die Löslichkeit, so bedeutet dies nichts anderes als dafs sich der Wert der Henrykonstante l ändert, etwa zu l' wird. Dies hätte dann die Folge, dafs sich l bei Division der Gleichungen nicht forthebt; die durch Division erhaltene Gleichung würde vielmehr lauten:

$$\frac{k + H_2O}{k + H_2O'} \cdot \frac{l}{l'} = \frac{[NH_4^{\cdot}]^2 \cdot NH_3'}{[NH_4^{\cdot}]^2 \cdot NH_3} = \frac{(\lambda)^2 \cdot p'}{(\lambda')^2 \cdot p}.$$

Da k einen positiven Wert haben muſs, so muſs dieser zwischen 0 und ∞ liegen. Ist $k = \infty$, dann wird der Bruch:

$$\frac{k + H_2O}{k + H_2O'} = 1, \text{ also } \frac{l}{l'} = \frac{(\lambda)^2 \cdot p'}{(\lambda') \cdot p^2}.$$

Dies ist der eine extreme Fall, der andere ist der, daſs $k = o$ ist, dann nimmt die Gleichung folgende Form an:

$$\frac{l}{l'} = \frac{(\lambda)^2 \cdot p' \cdot H_2O'}{(\lambda')^2 \cdot p \cdot H_2O}.$$

Das Verhältnis $\frac{l}{l'}$ giebt an, wieviel mal gröſser die Löslichkeit des Ammoniaks in reinem Wasser als in der betreffenden Harnstofflösung ist, woraus sich ohne weiteres die Löslichkeitsverringerung ersehen läſst. Es wurden annähernde Werte für das Verhältnis unter Zugrundelegung beider extremer Fälle für jede Ammoniak- und Harnstoffkonzentration berechnet. Es ergiebt sich je ein oberer und ein unterer Wert des Verhältnisses.

Die Werte mögen hier folgen und zwar in der Reihenfolge, daſs zuerst die durch Kombination der λ und p-Werte der harnstofffreien und der an Harnstoff normalen Lösung erhaltenen Werte, darauf die durch Kombination der ersteren mit den Werten der an Harnstoff 1,5-normalen Lösung berechneten Zahlen folgen mögen.

1. Ammoniak 0.553 normal:

I. oberer Wert: 1.30, unterer 1.28,
II. „ „ 1.48, „ 1.44.

2. Ammoniak 0.820 normal:

I. oberer Wert: 1.32, unterer 1.30,
II. „ „ 1.53, „ 1.49.

3. Ammoniak 1.106 normal:

I. oberer Wert: 1.34, unterer: 1.32,
II. „ „ 1.50, „ 1.46.

Es würde demnach ein Mol. Harnstoff eine Löslichkeitserniedrigung von ca. 20%, 1.5 Mol. Harnstoff von ca. 30% hervor-

rufen. Sollte eine solche Löslichkeitserniedrigung der Grund für die Negativität der Konstante sein, so wäre es doch noch fraglich, ob durch Ermittelung des Verhältnisses $\frac{l}{l'}$ ein sicherer k-Wert festzustellen ginge, denn wenn $\frac{l}{l'}$ um 1.5—3% schwankt, wandert der k-Wert von o bis ∞. Bei der Unmöglichkeit, Versuchsfehler auszuschalten, dürfte also eine Bestimmung von k auf diesem Wege unmöglich sein. Wenn l beeinflufst wird, wäre aufserdem nicht ausgeschlossen, dafs auch c der Veränderung durch Harnstoffzusatz unterliegt. Es müfste also c in harnstoffhaltigen Lösungen bestimmt werden. Dies dürfte daran scheitern, dafs die für die Berechnung von μ_∞ notwendigen Wanderungsgeschwindigkeiten in Harnstofflösung unbekannt sind.

Es scheint mir übrigens eine so tiefgreifende Veränderung des Mediums durch einen so indifferenten Stoff wie Harnstoff nicht sehr wahrscheinlich. Nach Hantzsch[1] hat selbst starker Harnstoffzusatz auf die Leitfähigkeit von Salzlösungen nur minimalen Einfluſs, und gerade die Leitfähigkeit, diese gegen physikalische Veränderungen so empfindlich reagierende Gröfse, würde doch wohl zuerst durch so starke Veränderung des Mediums in Mitleidenschaft gezogen werden. Ist die Annahme einer Löslichkeitsverringerung zutreffend, so würden die beobachteten Phänomene ein Seitenstück bilden zu den zuletzt von Rothmund[2] bei Salzzusatz beobachteten Löslichkeitserniedrigungen. Allerdings kann man zur Erklärung der von Rothmund beobachteten Erscheinungen den Einfluſs der Elektrostriktion durch die Ionen der Salze zur Erklärung heranziehen, was für den elektroneutralen Harnstoff nicht zuträfe. Jedoch ist die Natur dieser Löslichkeitsbeeinflussungen noch so wenig aufgeklärt, dafs sehr wohl ein gemeinsames Phänomen vorliegen kann, wie von Abegg[3] angedeutet ist.

Die vorstehenden Untersuchungen des Hydratationsgleichgewichtes des Ammoniaks zeigen, wie aufserordentlich kompliziert das Problem ist. Ohne genauere Kenntnis des Einflusses, den das Wesen des Mediums auf Reaktionen wie das betrachtete hat, ist es nicht möglich, auf dem in dieser Arbeit eingeschlagenen Wege zu einer eindeutigen, exakten Lösung zu kommen.

[1] Hantzsch, *Z. anorg. Chem.* **25** (1900), 332.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **33** (1900), 401.
[3] *Zeitschr. Elektrochem.* **7** (1901), 678.

II.

Entsprechend der grofsen Wichtigkeit des Ammoniaks als Fällungsreagens in der chemischen Analyse ist die Kenntnis der Dissoziations- oder Affinitätskonstante desselben von grofser Bedeutung. Diese Gröfse ist der zahlenmäfsige Ausdruck der „Stärke" einer Base und ist von bestimmendem Einfluſs für die Gestaltung von Gleichgewichten, an denen die Base teilnimmt.

Im Jahre 1894 hat Bredig[1] die elektrische Leitfähigkeit einer sehr grofsen Anzahl von Basen untersucht und ihre Affinitätskonstanten berechnet. Für das Ammoniak fand er den Wert $23 \cdot 10^{-6}$. Bredig hat nur sehr verdünnte Ammoniaklösungen untersucht. Es schien von Interesse, erstens diese Versuche unter vollkommener Ausschaltung der Fehler, die durch Zutritt der Kohlensäure der Luft entstehen könne, zu wiederholen, andererseits die Leitfähigkeit höher konzentrierter Ammoniaklösungen zu untersuchen, wie dies an einigen Konzentrationen schon Kohlrausch[2] gethan. Zur Untersuchung der niedrigen Konzentrationen bis 1.1 normal wurde ein sehr reines Präparat durch Destillation von gereinigtem Salmiak mit Kalk hergestellt, Kohlensäure von der Vorlage durch ein Natronkalkrohr ferngehalten und als Vorlageflüssigkeit kohlensäurefreies Leitfähigkeitswasser benützt, welches auch zur Herstellung der Verdünnungen diente. Dasselbe wurde durch Durchsaugen von Luft, welche zur Befreiung von Kohlendioxyd ein langes Natronkalkrohr passiert hatte, durch destilliertes Wasser gewonnen. Die hochkonzentrierten Lösungen wurden durch Destillation des im Handel befindlichen Ammoniakpräparates über Kalk hergestellt.

Um den Zutritt der Kohlensäure der Luft während der Untersuchung vollkommen auszuschlieſsen, wurde ein besonderer Apparat konstruiert, wie ihn beistehende Fig. 4 zeigt.

(S. Fig. 4, S. 27.)

Die Untersuchung der Leitfähigkeit geschah in dem Gefäfs *A*. Dasselbe war durch das Ansatzrohr *c* verbunden mit dem Rohr *g*, welches bis auf den Boden des Kolbens *L* reichte. *L* enthielt einen Vorrat von 200 ccm der zu untersuchenden Lösung und war, um ihn unmittelbar zur Herstellung der Verdünnungen ver-

[1] Bredig, *Zeitschr. phys. Chem.* **13**, 2891.
[2] Kohlrausch, *Wied. Ann.* **6**, 1879.

wenden zu können, am Halse mit einer Marke versehen. Am zweckmässigsten erwies es sich, einen Mefskolben zu benützen, an den oben eine Erweiterung zur Aufnahme des doppelt durchbohrten Gummistopfens mit den Röhren g und f angeblasen war. Vom Boden des Gefäfses A ging das Rohr b nach dem Gefäfs S; S war mit einer Saugpumpe verbunden. Zwischen S und der Pumpe befand sich ein T-Stück T_1, dessen seitlicher Ansatz mit dem Ansatzrohr d des Gefäfses A verbunden war. In die Schlauchverbindung

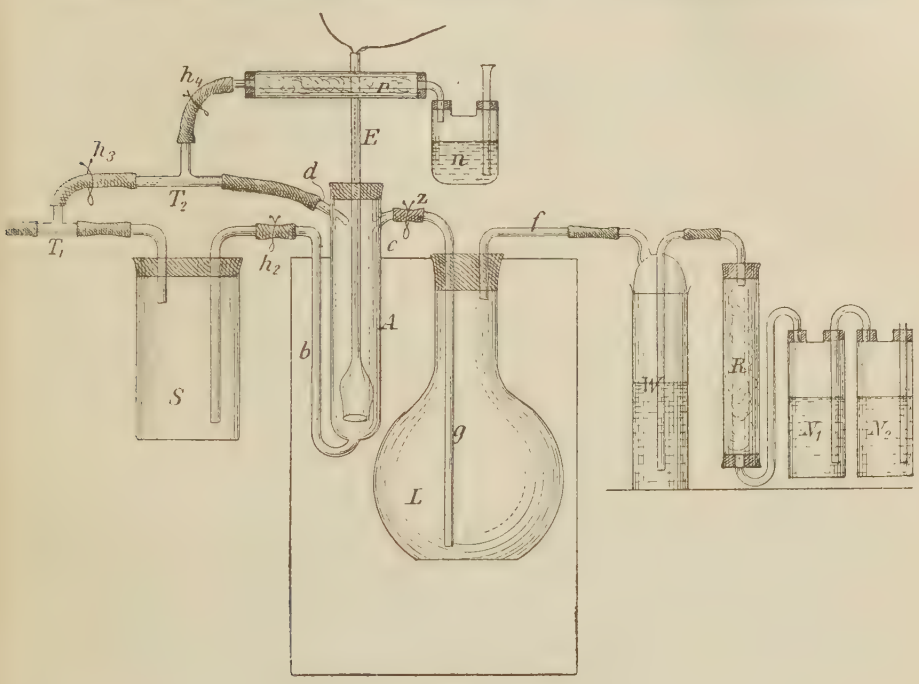

Fig. 4.

war ein zweites T-Stück T_2 eingeschaltet, welches mit dem Natronkalkrohr r und der mit Natronlauge gefüllten Waschflasche n in Verbindung stand. A war durch einen Gummistopfen geschlossen, durch welchen eine Tauchelektrode E geführt war. Um A mit der in L befindlichen Lösung zu füllen, wurden die Quetschhähne h_3 und z geöffnet und die Saugpumpe in Thätigkeit gesetzt. Dann trat Lösung durch g und c in A. Die nach L durch f nachtretende Luft war durch die Natronlauge enthaltenden Waschflaschen N_1 und N_2 und das Natronkalkrohr R von Kohlensäure befreit, die mit destilliertem Wasser gefüllte Waschflasche W diente zur Zurück-

haltung etwa mitgerissener Kalkstäubchen. Sollte A entleert werden, so wurden h_3 und z geschlossen, dafür die Quetschhähne h_1, h_2 und h_4 geöffnet. Wurde jetzt gesaugt, so floſs die Lösung aus A durch b nach S ab. Durch n, r, T_2 und d trat von Kohlensäure befreite Luft in den Apparat. A und L befanden sich in einem auf 25° temperierten Thermostaten, der mittels eines Wasserstrahlgebläses durch Luftblasen gerührt wurde. Die Messung der Leitfähigkeiten geschah nach der üblichen Wechselstrommethode von Kohlrausch.

Das Resultat der Messungen war ein äuſserst interessantes. Wie schon aus den von Kohlrausch gefundenen Leitfähigkeitswerten

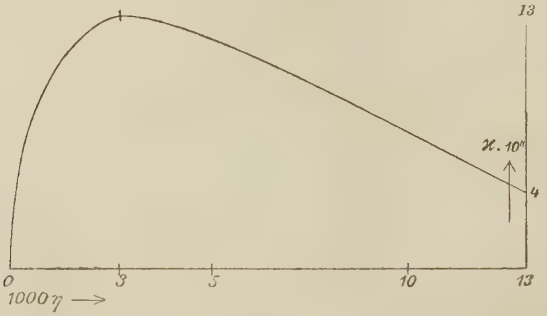

Fig. 5. Kurve der spez. Leitfähigkeit von NH_5-Lösungen.

hervorgeht, besitzt das Ammoniak eine Konzentration maximalen Leitvermögens. Da die in folgenden tabellierten Untersuchungen in sehr kleinen Konzentrationsintervallen ausgeführt wurden, ist es möglich, mit ziemlicher Sicherheit die Konzentration von maximaler Leitfähigkeit zu bezeichnen. Dieselbe entspricht ziemlich genau einer dreifach normalen Konzentration des Ammoniaks.

Das Auftreten eines Punktes maximaler Leitfähigkeit findet sich bei zahlreichen Elektrolyten. Besonders krafs tritt die Erscheinung auf bei der Schwefelsäure und bei der homologen Reihe der Fettsäuren. Diese Stoffe sind darin dem Ammoniak wohl vergleichbar, dafs sie gleich ihm in wasserfreiem Zustande fast vollkommene Nichtelektrolyten sind. Wasserfreier Eisessig hat nur ein Leitvermögen von 4.10^{-8}, wasserfreie Buttersäure von 6.10^{-8}, wasserfreies flüssiges Ammoniak nach Frenzel[1] von 14.10^{-8}. Die Gröfsenordnung der Eigenleitfähigkeit ist also bei allen diesen Stoffen die gleiche minimale. Wir können uns die Abnahme der Leitfähig-

[1] Frenzel, *Zeitschr. Elektrochem.* **6** (1900).

keit beim Ansteigen der Konzentrationen über einen gewissen Punkt, also gleichsam aus der Anreicherung der Lösung an Nichtelektrolyt erklären. Denn, wie aus Versuchen von Arrhenius[1] hervorgeht, setzen zahlreiche Nichtelektrolyte die Leitfähigkeit gleichzeitig anwesender Elektrolyte herab. Vielleicht hängt dies mit einer Verminderung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen durch den Nichtelektrolyten zusammen; letztere steht wahrscheinlich mit der inneren Reibung in Zusammenhang. Versuche verschiedener Autoren[2] zeigen, dafs Leitfähigkeitsabnahme und Zunahme der Viskosität Hand in Hand miteinander gehen. Wenn wir der eben aufgestellten Hypothese Berechtigung zuerkennen, so können wir uns das Auftreten eines Punktes maximaler Leitfähigkeit beim Ammoniak so erklären, dafs bis zu diesem Punkte das begünstigende Moment der absoluten Zunahme der Ionenkonzentration dem hemmenden Moment einer Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeit entgegenwirkt, von diesem Punkte ab aber mit weiterem Zurückgehen der Dissoziation das letztere überwiegt.

Für die eben aufgestellte Hypothese spricht der Umstand, dafs die innere Reibung des Wassers durch Auflösung von Ammoniak beträchtlich wächst. Dieselbe wurde durch die Ausflufsgeschwindigkeit eines sich gleichbleibenden abgemessenen Volumens Flüssigkeit durch eine Kapillare bestimmt, nach der Methode von Poiseuille. Die Form des Apparates war die von Ostwald angegebene.[3] Während das reine Wasser in 450 Sekunden ausfloſs, brauchte die 1.09 normale Ammoniaklösung 464 Sekunden, die 7.93 normale Lösung 572 Sekunden. Bezeichnen wir daher die innere Reibung des Wassers mit 1, so kommt einer 1.09 normalen Ammoniaklösung die innere Reibung 1.03, einer 7.93 normalen die innere Reibung 1.27 zu. Jedes pro Liter gelöste Mol. Ammoniak bedingt also anscheinend eine Zunahme der Viskosität um ca. 3%.

Zur Erklärung des Auftretens maximaler Leitfähigkeiten darf man vielleicht noch eine Hypothese heranziehen. Faſst man die Ionen oder wenigstens gewisse Ionen als hydratisiert auf, so erscheint

[1] Arrhenius, *Zeitschr. phys. Chem.* **9** (1892), 487.

[2] G. Wiedemann, *Pogg. Ann.* **99** (1856), 177.
E. Wiedemann, *Wied. Ann.* **20** (1883), 537.
Grotrian, *Pogg. Ann.* **157** (1876), 130; **160** (1877), 238; *Wied. Ann.* **8** (1879), 529.
R. Abegg, *Zeitschr. phys. Chem.* **11** (1893), 248 u. 264.

[3] Ostwald, Hand- und Hilfsbuch f. phys. chem. Messungen, S. 195.

es plausibel, dafs der Grad der Hydratation dem Massenwirkungsgesetz folgend, vom chemischen Potential des Wassers der betreffenden Lösung abhängt. Nun nimmt dieses proportional dem Dampfdruck mit steigender Konzentration der Lösung ab, es wird also in konzentrierten Lösungen die Hydratation der Ionen, bezw. die Ionenbildung zurückgehen. Das Dissoziationsgesetz der Elektrolyte wäre dann allerdings ein sehr viel komplizierteres als das heute gültige.

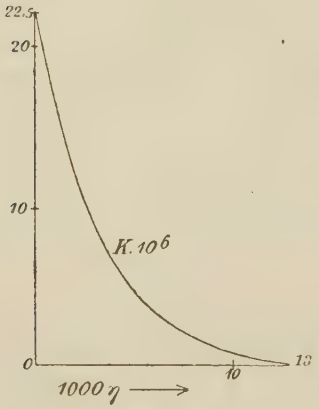

Fig. 6.

Jedenfalls erscheint es nicht ausgeschlossen, dafs neben anderen Faktoren auch der Rückgang der aktiven Masse des Wassers beim Auftreten von Maximumpunkten der Leitfähigkeitskurve eine Rolle spielt.

Entsprechend den Anomalien der Leitfähigkeit des Ammoniaks stellten sich beim Berechnen der Affinitätskonstante Abweichungen ein; der Wert der Ostwald'schen Verdünnungsfunktion

$$\frac{\mu_v{}^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)\, V} = k$$

ergab sich nämlich nicht konstant, sondern nahm mit steigender Konzentration stetig und stark ab, wie die Kurve veranschaulicht. Interessant ist, dafs dieser anomale Gang der Konstante schon bei sehr verdünnten Lösungen beginnt (zwischen 0.1 und 0.3-normal). Die „Konstante" fällt von ca. 22.10^{-6} auf $0.23 \cdot 10^{-6}$ bei einer etwa dreizehnfach normalen Lösung, geht also auf den hundertsten Teil ihres Betrages zurück. Nachfolgende Tabelle enthält die Werte der spezifischen Leitfähigkeiten ($\varkappa$) und der Verdünnungsfunktion (K). Wie sie zeigt, leitet eine etwa dreizehnfach normale Ammoniaklösung nicht besser als eine etwa 0.1 bis 0.2fache. In der Kolumne 1000η sind die Normalitäten des Ammoniaks verzeichnet.

(Siehe Tabelle, S. 31.)

Da das zu den Verdünnungen benützte destillierte Wasser trotz der Entfernung der Kohlensäure noch die Leitfähigkeit $3.5 \cdot 10^{-6}$ besafs, also ziemlich mangelhaft war, so dürfte bei den beiden verdünntesten

$1000\,\eta$	$10^4\,K$	$10^6\,\varkappa$
0.0109	1.220	22.4
0.0219	1.730	22.2
0.0553	2.718	21.5
0.1107	3.843	21.4
0.3148	6.339	20.3
0.541	7.882	19.1
0.666	8.776	18.3
0.817	9.510	17.6
0.953	10.02	17.0
1.081	10.57	16.3
1.586	11.77	13.8
2.190	12.70	11.6
2.955	12.96	9.0
3.521	12.91	7.46
4.720	12.18	4.96
7.930	8.703	1.51
9.204	7.910	1.07
12.89	4.323	0.23

Lösungen der nicht in Rechnung zu ziehende Einfluſs der Verunreinigungen des Wassers schon ins Gewicht gefallen sein. Bei diesen sind also die K-Werte wohl etwas zu hoch ausgefallen. Von ca. 0.1 normal ab scheint sich der K-Wert asymptotisch der wahren Dissoziationskonstante zu nähern, deren Wert etwa bei 22.10^{-6} liegen dürfte, also nur um eine Einheit kleiner ist, als der Bredig'sche. Für die Berechnung der Konstante wurde, um einen direkten Vergleich des gefundenen Wertes mit den Bredig'schen zu ermöglichen, der von diesem Autor benützte Wert für μ_∞ (252) verwendet.

Seit Veröffentlichung der Bredig'schen Arbeit ist die Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxylions neu bestimmt worden. Der gefundene Wert ist gröſser als der von Bredig benützte. Legt man diesen, bei „Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte“ (S. 200) für 18^0 angegebenen Wert zu Grunde, so berechnet sich für μ_∞ des Ammoniumhydroxyds bei 25^0 der Wert 271. Mit Benützung dieses Wertes ergiebt sich, wenn man den Beginn konstanter K-Werte bei 0.1 normal ansetzt, als Konstante $18.5 \cdot 10$. Dieser Wert stimmt gut überein mit dem von Hantzsch und Davidson berechneten[1] (18.10^{-6}). Setzt man den Beginn konstanter K-Werte erst bei 0.02 normal an, so ergäbe sich als Konstante $19.3 \cdot 10^{-6}$. Der Wert 19.10^{-6} dürfte also einstweilen als der wahrscheinlichste zu betrachten sein.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31** (1898), 1633.

Zur Erklärung des anomalen Ganges der Werte der Dissoziationskonstante war die Möglichkeit einer Komplexbildung zu erwägen. Durch eine solche würde nämlich die Zahl der in der Volumeneinheit gelösten Moleküle eine kleinere werden als sich uns durch Titration ergiebt, denn bei der Titration würde sich ein Komplex etwa von der Form $[NH_4.NH_3]'$, wie 2 Mol. verhalten, indem er durch Störung des Gleichgewichtes zerfällt. Nun würde man aber auf diese zu grofse, durch Titration bestimmte Normalität den Dissoziationsgrad, den wir zur Berechnung des K-Wertes verwenden, beziehen. Dieser und somit der K-Wert würden zu klein erscheinen und dies um somehr, je weiter die Komplexbildung fortschreitet. Dieses Fortschreiten würde natürlich durch ein Steigen der Konzentration begünstigt werden. Die Annahme einer solchen Komplexbildung war von vornherein nichts Unwahrscheinliches, da direkte Additionsprodukte von Ammoniak an Ammonsalze isoliert worden sind. Zur Entscheidung der Komplexfrage wurden kryoskopische Versuche angestellt, im Falle der Existenz von Komplexen mufsten die beobachteten Depressionen kleiner als berechnet ausfallen. Die beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen sprachen aber gegen die Existenz von Komplexen. Eine Lösung, für welche sich aus der Titration mit Berücksichtigung der elektrischen Dissoziation eine Molekülzahl von 1.09 pro Liter ergab, zeigte die Depression 2.17°. Daraus berechnet sich eine Normalität von 1.11. Ebenso zeigte eine der Titration u.s.w. zufolge 2.08-normale Lösung eine Depression von 4.31°, was einer Normalität von 2.16 entspricht. Die gefundenen Werte stimmen also mit den auf chemischem Wege gefundenen gut überein. Ja, sie sind sogar etwas zu grofs, statt zu klein, wie erwartet. Dies rührt wohl davon her, dafs die Gesetze verdünnter Lösungen für die untersuchten Konzentrationen schon nicht mehr streng gültig sind. Vielleicht ist die Erscheinung auch darauf zurückzuführen, dafs der sich hydratisierende Anteil des Ammoniaks mehr Wasser bindet, als der Formel eines Monohydrates entspricht.

Um ein gröfseres additionsfähiges Material zu verwenden, als es die wenigen Ammoniumionen der Ammoniaklösung bieten, wurde ein Gemisch von Salmiak und Ammoniak untersucht. Da nach dem Massenwirkungsgesetz ein Komplex von der Formel $[NH_4, n\,NH_3]'$ sich proportional dem Produkt $C_{NH\cdot 4} \times C^n_{NH_3}$ ($C_{NH\cdot 4}$ = Konzentration der Ammoniumionen, C_{NH_3} = Konzentration des Ammoniaks) bilden müfste, so hätte bei der grossen Anreicherung der Lösung an Ammoniumionen durch den Zusatz von Salmiak die Komplexbildung

eine sehr bedeutende sein müssen. Aber auch hier war das Resultat der Gefrierpunktsbestimmung ein negatives. Eine in Bezug auf Salmiak 0.455-normale und in Bezug auf Ammoniak 1.657-normale Lösung, deren spezifisches Gewicht 1.005 betrug, ergab die Depression 5.0°, was einer Molekülzahl von 2.59 entspricht. Zufolge der Titration des Ammoniaks und unter Berücksichtigung der Dissoziation des Salmiaks hätte sich 2.50 ergeben müssen. Die vorstehenden kryoskopischen Versuche dürften für die Nichtexistenz von Komplexen beweisend sein, dadurch wird auch der Erklärungsversuch hinfällig, welchen Gaus[1] zur Deutung der abnormen Tensionserniedrigung des Ammoniaks durch einbasische Ammonsalze macht, welche er selbst, wie auch schon Hantzsch und Sebaldt beobachtet hat.

Es wurde nunmehr versucht, für den oben aufgestellten Erklärungsversuch der Anomalien der Verdünnungsfunktion aus einer Veränderung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen durch Ammoniak einen Beweis zu erbringen. Liegt eine solche vor, dann müssen beliebige gegen Ammoniak chemisch indifferente Elektrolyte in ammoniakalischem Medium eine geringere Leitfähigkeit als in reinem Wasser zeigen. Voraussetzung für die Beweiskraft dieser Erscheinung ist allerdings, dafs der Dissoziationsgrad des betreffenden Salzes in wässerigem Ammoniak der gleiche wie in Wasser ist. Denn nur dann kann eine Hemmung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen des Salzes als alleiniger Grund der Leitfähigkeitsabnahme angesehen werden. Läfst sich ein Einfluſs des Ammoniaks bei den Salzen der Alkalien nachweisen, so erscheint es zulässig, auch eine verlangsamende Wirkung des Ammoniaks auf seine Ionen anzunehmen, zumal, wie schon in der Einleitung betont, die Verwandtschaft des Ammoniums mit den Alkalikationen eine aufserordentlich grofse ist.

Es wurden also Versuche über die Leitfähigkeit von Alkalisalzen in verschieden konzentrierten Ammoniaklösungen angestellt. Als Vorversuch wurde eine Bestimmung des Dissoziationsgrades einer 0.02 normalen NaCl-Lösung in reinem Wasser und in 0.991 normalem Ammoniak auf kryoskopischem Wege vorgenommen. Dieselbe ergab, dafs eine meſsbare Zurückdrängung der Dissoziation durch das Ammoniak nicht stattfindet. Zu den Beeinflussungsversuchen wurde, da gröfsere Genauigkeit nicht erforderlich schien,

[1] W. Gaus, l. c.

das gewöhnliche käufliche Ammoniak verwendet. Die Salze wurden in ca. 0.1 oder ca. 0.02 normaler Konzentration untersucht, bei manchen Salzen wurden beide Konzentrationen gemessen. Der Gehalt der untersuchten Lösungen an Ammoniak stieg bis zu aufserordentlich hohen Konzentrationen. Die Schlüsse, die sich aus den angestellten Versuchen ziehen lassen, sind natürlich mehr qualitativer als quantitativer Natur, da selbst die schwächeren der untersuchten Lösungen schon relativ hoch konzentriert sind und unsere Kenntnisse über das Wesen konzentrierter Lösungen noch ziemlich unvollkommene sind.

Die folgenden Tabellen geben einige mit anorganischen Salzen angestellte Versuchsreihen wieder. Die erste Kolumne enthält die beobachteten spezifischen Leitfähigkeiten der Gemische, die zweite die des Salzes allein, wie sie sich aus der ersteren durch Abzug der Leitfähigkeit des in der Lösung vorhandenen Ammoniaks ergeben. Es wird dabei die Annahme gemacht, dafs das Ammoniak seinerseits durch das Salz nicht beeinflufst wird, sondern seine unveränderte Leitfähigkeit behält, dafs demnach nur die Leitfähigkeit des Salzes verringert wird. Bei den geringen angewandten Salzkonzentrationen dürfte, da chemische Reaktionen in den untersuchten Systemen nicht gut denkbar sind, diese Annahme der Wahrheit sehr nahe kommen. Die dritte Kolumne enthält die Gröfse der Leitfähigkeitsabnahme, die vierte endlich die Abnahme der Leitfähigkeit in Prozent, die durch 1 Mol. Ammoniak hervorgerufen wird und die sich aus der beobachteten prozentischen Abnahme durch Division mit dem Ammoniaktiter ergiebt. Die grofse Konstanz der Zahlen in dieser Kolumne zeigt, dafs die Leitfähigkeitsverminderung eine lineare Funktion des Ammoniaktiters ist.

Aus den über die innere Reibung von Ammoniaklösungen angestellten Versuchen scheint dieselbe Abhängigkeit vom Ammoniaktiter hervorzugehen. Auch stimmen die Gröfsenordnung der prozentischen Zunahme der inneren Reibung einer Lösung durch 1 Mol. Ammoniak und die der prozentischen Beeinflussung der Leitfähigkeit indifferenter Salze angenähert überein. Die Annahme eines Zusammenhanges zwischen der leitfähigkeitsherabsetzenden und der viskositätserhöhenden Wirkung des Ammoniaks wird daher noch wahrscheinlicher.

(Siehe Tabellen, S. 35).

Das in den nachstehenden 6 Tabellen niederlegte Material zeigt:

Tabelle I. Elektrolyt: 0.1 n. NaCl.

(n = Normalität des gelösten Ammoniaks.)

n	I.	II.	III.	IV.	Mittel
—	0.010774	0.010774	—	—	
2.11	0.011446	0.010186	0.000588	2.6	
4.39	0.010793	0.009553	0.001221	2.6	2.5 %
6.99	0.009946	0.008946	0.001828	2.4	
11.73	0.008496	0.007951	0.002823	2.2	

Tabelle II. Elektrolyt: 0.02 n. NaCl.

n	I.	II.	III.	IV.	Mittel
—	0.002353	0.002353	—	—	
0.991	0.003316	0.002291	0.000062	2.7	
2.64	0.003473	0.002181	0.000172	2.8	
4.01	0.003379	0.002114	0.000239	2.5	2.6 %
4.64	0.003305	0.002082	0.000271	2.5	
6.00	0.003095	0.001995	0.000358	2.5	
11.12	0.002348	0.001745	0.000608	2.3	

Tabelle III. Elektrolyt: 0.1 n. KNO_3.

n	I.	II.	III.	IV.	Mittel
—	0.011963	0.011963	—	—	
0.987	0.012731	0.011711	0.000252	2.1	
1.89	0.012686	0.011446	0.000517	2.3	
3.13	0.012427	0.011127	0.000836	2.2	
4.63	0.011934	0.010712	0.001251	2.3	2.2 %
6.61	0.011210	0.010170	0.001793	2.3	
8.40	0.010608	0.009758	0.002205	2.2	
9.72	0.010185	0.009440	0.002517	2.2	

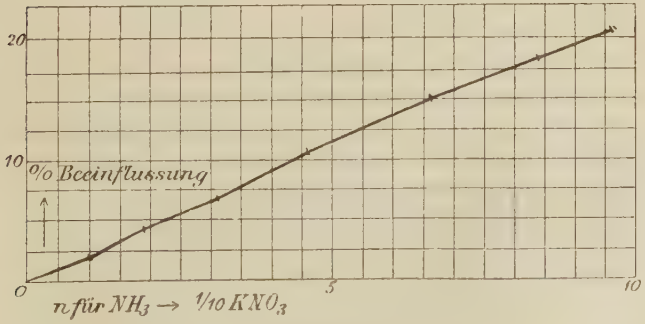

Fig. 7.

Tabelle IV. Elektrolyt: 0.02 n. KNO_3.

n	I.	II.	III.	IV.	Mittel
—	0.002603	0.002603	—	—	
2.06	0.003711	0.002456	0.000147	2.8	
4.45	0.003560	0.002325	0.000278	2.4	2.3 %
8.78	0.002924	0.002104	0.000499	2.2	
11.75	0.002535	0.001990	0.000613	2.0	

Tabelle V. Elektrolyt: $Na_2SO_4.10aq.$ 0.0218 Molekular normal.

n	I.	II.	III.	IV.	Mittel
—	0.004092	0.004092	—	—	
1.019	0.005024	0.003989	0.000103	2.5	
3.21	0.005065	0.003770	0.000322	2.5	2.6 %
6.44	0.004460	0.003405	0.000687	2.6	
9.59	0.003778	0.003023	0.001069	2.7	
12.1	0.003316	0.002806	0.001286	2.6	

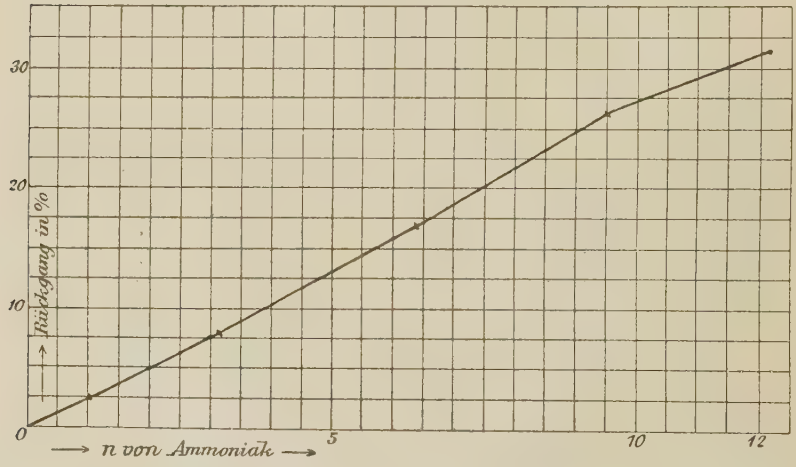

Fig. 8. Kurve für $^1/_{50}$ Na_2SO_4.

Tabelle VI. Elektrolyt: 0.0199 n. LiCl.

n	I.	II.	III.	IV.	Mittel
—	0.002023	0.002023	—	—	
1.047	0.002971	0.001926	0.000097	4.6 (?)	
2.23	0.003152	0.001877	0.000146	3.2	
5.13	0.002894	0.001709	0.000314	3.0	3.1 %
7.13	0.002582	0.001597	0.000426	3.0	
9.68	0.002187	0.001437	0.000586	3.0	
12.13	0.001893	0.001383	0.000640	2.6 (?)	

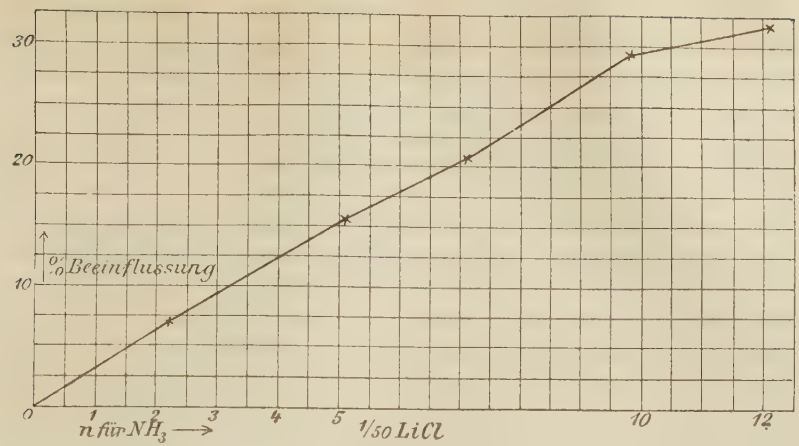

Fig. 9.

1. dafs Ammoniakzusatz die Leitfähigkeit wässeriger Salzlösungen erniedrigt;

2. dafs diese Erniedrigung in einfachen, durch keinerlei Komplikation gestörten Fällen nahezu vollkommen linear verläuft und zwar entspricht jedem gelösten Mol. Ammoniak ein Rückgang der Leitfähigkeit von 2—3%, je nach der Natur des beeinflufsten Salzes. Die Gröfse der Beeinflussung ist aber nur in sehr geringem Grade von der chemischen Natur des untersuchten Salzes abhängig. Die stärkere Beeinflussung des Li-Salzes könnte zu dem Schlufs veranlassen, dafs eine Stufenleiter der Beeinflussung existiert, die mit der Stärke oder der Wanderungsgeschwindigkeit des beeinflufsten Ions zusammenhängt. Am wenigsten wird das sehr starke und schnell wandernde Kaliumion beeinflufst, etwas mehr das ein wenig schwächere und langsamere $Na^{\cdot}$, am meisten das bedeutend langsamere und schwächere $Li^{\cdot}$;

3. dafs die Erniedrigung unabhängig ist von dar Konzentration des Salzes, indem die Gröfsenordnung derselben bei 0.1 und 0.2 normalen Lösungen gleich ist;

4. dafs die Wertigkeit des Anions auf das Phänomen ohne mefsbaren Einflufs ist (vergl. Tabelle V). Das Verhalten mehrwertiger Kationen wurde nicht untersucht, da dieselben als schwächere Ionen mehr oder weniger zu NH_3-Komplexbildungen neigen.

Bemerkenswert ist, dafs die Abweichungen von Kolumne IV in Tab. IV vom linearen Gange gesetzmäfsiger Art zu sein scheinen. Doch ist diese Erscheinung wegen der geringen Gröfse der Ab-

weichung praktisch belanglos. Aufser den vorstehenden Salzen wurden noch Chlorammonium und mehrere organische Aminchlorhydrate untersucht; dieselben zeigen ein höchst interessantes abnormes Verhalten. Sie sind deshalb für den Beweis der oben aufgestellten Hypothese nicht heranzuziehen, weshalb sie weiter unten besonders abgehandelt werden sollen.

Die vorstehende Untersuchung der Leitfähigkeit von Salzen im ammoniakalischen Medium berechtigt dazu, den verzögernden Einflufs des Ammoniaks auf die Wanderungsgeschwindigkeit von Ionen als bewiesen zu betrachten.

Auch durch eine thermodynamische Betrachtung[1] läfst sich zeigen, dafs die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen des Ammoniumhydroxyds nicht konstant ist. Stellt man sich zwei Ammoniaklösungen vor, welche beide gleichen Wasserdampfdruck, also gleiche aktive Masse des Wassers besitzen, so ist diese Bedingung geknüpft an das Vorhandensein gleicher Konzentration gelöster Moleküle in beiden. Während aber die eine Lösung nur Ammoniak gelöst enthalte, sei in der anderen ein Teil des Ammoniaks durch indifferente Harnstoffmoleküle ersetzt. In der harnstofffreien Lösung betrage die Ammoniaktension p, in der harnstoffhaltigen p', ebenso sei die Ionenkonzentration in der harnstofffreien Lösung c, in der harnstoffhaltigen c'. Jetzt können wir auf zwei Wegen in isothermer und umkehrbarer Weise Ammoniak von der einen in die andere Lösung transportieren. In beiden Fällen mufs die gleiche maximale Arbeit gewonnen werden. Der eine Weg ist der Transport von NH_4OH in Gestalt von Ionen auf osmotischem Wege. Unter der Voraussetzung, dafs nur Konzentrationsarbeit dabei geleistet wird, d. h. nur die Volumenenergie ins Spiel kommt, die Ionen also in beiden Lösungen keine Differenz der freien Energie haben, ist der Ausdruck der dabei gewonnenen maximalen Arbeit $2RT \ln \frac{c}{c'}$.

Der andere Weg ist die isotherme und reversible Überführung des NH_4OH durch Destillation von $1\,NH_3$ und $1\,H_2O$. In diesem Falle ist die maximale Arbeit $RT \ln \frac{p}{p'}$.

Die Überführung des H_2O verläuft nämlich wegen der Gleichheit des Wasserdampfdruckes beider Lösungen arbeitslos. Durch

[1] Die Anregung zu derselben gab mir Herr Prof. Bodländer in Braunschweig, dem ich an dieser Stelle bestens danke.

Gleichsetzen der beiden Arbeitsgröfsen erhalten wir jetzt die folgende Gleichung:

$$\frac{2RT \ln \frac{c}{c'} = RT \ln \frac{p}{p'}}{\left(\frac{c}{c'}\right)^2 = \frac{p}{p'}}$$

oder

$$\frac{c^2}{p} = \frac{c'^2}{p'} \left(= \frac{c''^2}{p''} \text{ u. s. w.} = k \right)^1$$

Das Resultat der Betrachtung also ist, dafs das Quadrat des Quotienten der Ionenkonzentrationen gleich sein mufs dem Quotienten der Ammoniaktensionen der in Betracht gezogenen Lösungen. Ist nun die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen des Ammoniumhydroxyds eine konstante in verschiedenen Konzentrationen, so ist es gestattet, in der Leitfähigkeit ein exaktes Mafs der Ionenkonzentrationen zu erblicken, also λ für c einzusetzen. Dann mufs bei allen untersuchten Lösungen der Wert $\frac{\lambda^2}{p}$ ein konstanter sein.

Zur Prüfung der Formel $\frac{\lambda^2}{p} = k$ mögen 3 Lösungen verglichen werden. Alle 3 enthalten 1.8 Mol. gelösten Stoffes pro Liter. Die erste Lösung (I) ist eine 1.8 normale reine Ammoniaklösung, die zweite (II) eine 0.8 normale Ammoniaklösung, welcher 1 Mol. Harnstoff zugesetzt ist, die dritte (III) endlich ist eine 0.3 Mol. Ammoniak und 1.5 Mol. Harnstoff enthaltende Lösung. Der Wert für p der Horizontalreihe I der Tabelle wurde aus Versuchen von Gaus[2] interpoliert, die Werte der Kolumne 3 wurden durch Extrapolation aus den auf S. 19 und 20 gezeichneten Kurven gewonnen.

Tabelle.

	p	$\lambda \cdot 10^4$	λ^2	k
I.	25.2	12.1	147	5.83
II.	11.1	8.53	72.7	6.55
III.	4.2	6.1	37.2	8.75

Wie die Zahlen unmittelbar lehren, besteht keine Konstanz des Quotienten $\frac{\lambda^2}{p}$, es kann also die gemachte Voraussetzung, dafs die

[1] Die gleiche Beziehung läfst sich auch aus dem Massenwirkungsgesetz bei Konstantsetzung einer Konzentration ableiten.

[2] W. Gaus, Inaug.-Dissertation, S. 42.

Leitfähigkeit ein Mafs der Ionenkonzentration ist, nicht zutreffen. Damit dürfte bewiesen sein, dafs die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen des Ammoniaks inkonstant ist. Auch geht aus den Zahlen hervor, dafs die Ionenbeweglichkeit mit steigender Ammoniakkonzentration geringer wird, da der Quotient abnimmt.

Analoge Betrachtungen lassen sich auch für verschiedene Ammoniaklösungen von gleicher Ammoniaktension und variierendem chemischen Potential des Wassers anstellen. Schneiden wir in dem Kurvensystem der Dampfdrucke die Dampfdrucklinien durch eine Parallele zur Abscisse, so trifft sie auf den Linien Punkte gleicher Ammoniaktension, aber von verschiedenem Wasserdampfdruck. Diese Gröfse wird von 1 Mol. gelösten Stoffes um ungefähr 1.8 % erniedrigt. Vergleichen wir beispielsweise 3 Lösungen von der Ammoniaktension 14 mm Hg, so beträgt der Titer der harnstofffreien Lösung (I) 1.055 normal, derjenige der an Harnstoff normalen (II) 1.007, der einer an Harnstoff 1.5 normalen (III) 0.985. Der Wasserdampfdruck w ist also, wenn wir den Dampfdruck des reinen Wassers gleich 100 setzen, für I = 98, II = 96.4, für III = 95.5. Die folgende Tabelle giebt unter N die Normalität des Harnstoffs, n die des Ammoniaks, unter λ die Leitfähigkeiten, unter w die Wasserdampfdrucke an.

Tabelle (p = 14 mm Hg).

N	n	$\lambda \cdot 10^4$	λ^2	w
—	1.055	10.60	112.3	98
1.0	1.007	9.23	85.3	96.4
1.5	0.985	8.70	73.6	95.5

Wieder läfst sich durch eine der vorhergehenden vollkommen analoge Betrachtung thermodynamischer Natur eine Folgerung ableiten, nämlich, dafs bei konstanter Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen $\frac{\lambda^2}{w} = k$ sein mufs. Bei dem zur Ableitung dieser Folgerung konstruierten Kreisprozefs ist die osmotische Überführung von Ammoniumhydroxyd dieselbe wie vorhin. Die Überführung durch Destillation verläuft hier so, dafs der Transport von Ammoniak, wie vorhin der Transport des Wassers bei konstanter Wassertension, wegen der konstanten Ammoniaktension arbeitslos verläuft, dafs dagegen dem Transport des Wassers eine Arbeit von $RT \ln \frac{w}{w'}$

entspricht. Die Ableitung von $\frac{\lambda^2}{w} = k$ erfolgt dann aus der Gleichung $2RT \ln \frac{c}{c'} = RT \ln \frac{w}{w'}$; ohne weitere Berechnung geht aus den Zahlen der Tabelle die Inkonstanz von $\frac{\lambda^2}{w}$ hervor, indem die Zählerwerte (λ^2) von Lösung zu Lösung um 15—25 % variieren, während die Nennerwerte nur um 2—3 % abnehmen. Das Resultat spricht also wieder gegen die Konstanz der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen des Ammoniumhydroxyds.

Leitfähigkeit von Chlorammonium und Chlorhydraten organischer Amine in ammoniakalischem Medium.

Es war naheliegend, die Beeinflussung, welche die Leitfähigkeit von Chlorammonium durch Ammoniak erfährt, zu messen. Bei diesem Salze war aufser der physikalischen Verzögerung der Ionenwanderung auch noch die Zurückdrängung der Dissoziation durch isohydrische Beeinflussung in Rechnung zu ziehen. Der Verlauf der Beeinflussungskurve mufste daher ein ganz anderer sein, als bei den Alkalisalzen. Es war ausgeschlossen, dafs dieselbe linear verlief. In den folgenden Tabellen steht unter IV die Beeinflussung in Prozent durch das gesamte in der Lösung anwesende Ammoniak.

Tabelle. Elektrolyt: 0.107 n. NH_4Cl.

n	I.	II.	III.	IV.
—	0.01337	0.01337	—	—
1.07	0.01341	0.01235	0.00138	10.1
2.13	0.01306	0.01179	0.00194	14.1
3.20	0.01268	0.01138	0.00235	17.1
4.27	0.01235	0.01110	0.00263	19.2

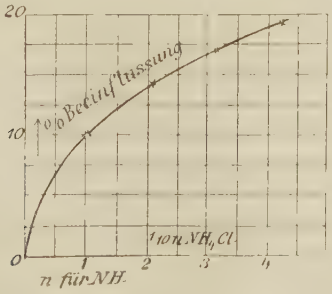

Fig. 10.

Tabelle. Elektrolyt: 0.02 n. NH_4Cl.

n	I.	II.	III.	IV.
—	0.002847	0.002847	—	—
1.34	0.003002	0.001962	0.000885	31.1
3.30	0.003026	0.001731	0.001116	39.2
6.47	0.002726	0.001671	0.001176	41.3
9.64	0.002436	0.001686	0.001161	40.8
12.18	0.002263	0.001753	0.001094	38.4

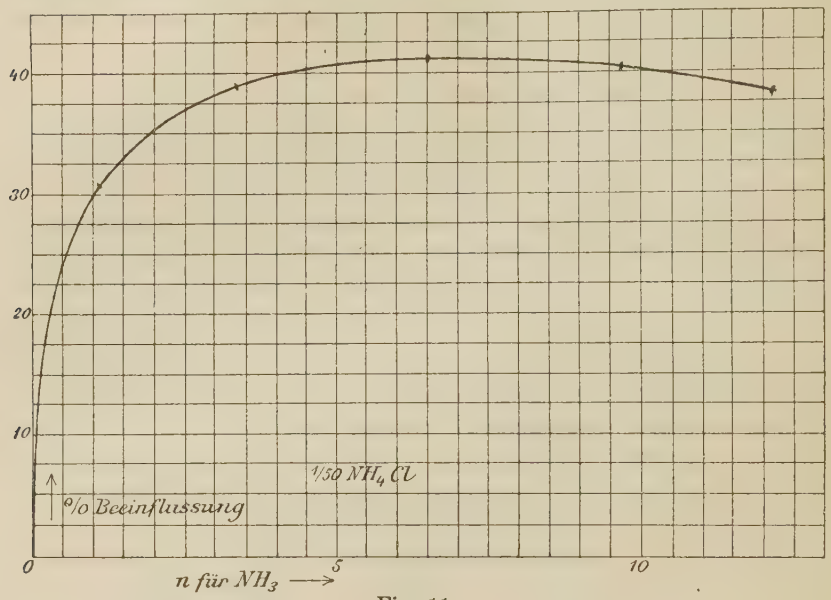

Fig. 11.

Die Berechnungen der Werte der Reihen II, III, IV der Tabellen wurden unter der — wohlgemerkt nicht zutreffenden — Voraussetzung gemacht, dafs das Ammoniak keinerlei isohydrische Beeinflussung erfährt, sondern nur seinerseits hemmend auf die Leitfähigkeit des Chlorammoniums wirkt. Die beiden höchsten Ammoniakkonzentrationen zeigen die höchst überraschende Thatsache, dafs der Rückgang der Salmiakleitfähigkeit wenigstens bei Benützung des hier angewendeten Berechnungsschemas einen Maximumpunkt besitzt, von dem an wieder die Leitfähigkeit steigt. Solche Maximumpunkte werden wir auch bei einigen der später untersuchten Amine finden. Die Kurven für 0.1 und 0.2 normal sind natürlich der verschiedenen isohydrischen Beeinflussung entsprechend verschieden gestaltet (vergl. die Kurven).

Von besonderem Interesse ist es, dafs es gelingt, durch Berechnung der isohydrischen Beeinflussung die rein physikalische Komponente der Leitfähigkeitsbeeinflussung zu isolieren und dafs diese von der Gröfse der bei den Alkalisalzen gefundenen molekularen Beeinflussung ist. Allerdings ist diese Berechnung nur bei verdünnten Lösungen möglich. Hier hat die Theorie der Lösungen noch Geltung und die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes führt zu einem Resultat. Die Gröfse der physikalischen Leitfähigkeitsbeeinflussung ist wie beim Salpeter, Kochsalz u. s. w. ca. 2.5 %. Nachfolgendes ist die Berechnung der isohydrischen Beeinflussung.

Es gilt die Massenwirkungsgleichung

$$NH_4^{\cdot} \cdot OH' = k(G - NH_4^{\cdot}).$$

Ist nun c_1 die Ionenkonzentration, C die Konzentration des nicht inonisierten Ammoniaks, so lautet dann die Gleichung

$$c_1 \cdot c_1 = k\ (C - c_1).$$

Fügen wir jetzt c_2 $NH_4^{\cdot}$-Ionen aus Chlorammonium hinzu, so verschwinden durch Rückgang der Dissoziation des Ammoniaks $xNH_4^{\cdot}$- und xOH'-Ionen.

Die Gleichung ist dann:

$$(c_1 - x + c_2) \cdot (c_1 - x) = k(C - (c_1 - x)).$$

Setzen wir $(c_1 - x) = y$, so ist

$$(c_2 + y)\ y = k(C - y)$$

$$y^2 + (c_2 + k)y - kC = O$$

$$y = c_1 - x = \frac{-c_2 + k}{2} + \sqrt{\left(\frac{c_2 + k}{2}\right)^2 + kC}.$$

Nun verhält sich die Leitfähigkeit des Ammoniaks L vor der isohydrischen Beeinflussung zu der nach erfolgter Beeinflussung sich einstellenden Leitfähigkeit l wie c_1 zu $c_1 - x$.

Wir haben also die Leitfähigkeit des Ammoniaks, welche wir von der des Ammoniaksalmiakgemisches subtrahieren müssen, um die Leitfähigkeit des Salmiaks zu erhalten:

$$l = \frac{L(c_1 - x)}{c_1}.$$

Diese Berechnung ist ausführbar, da k aus früheren Untersuchungen bekannt ist. Führen wir sie durch für das Gemisch von 0.02-norm. Chlorammonium und 1.034-n. Ammoniak, so erhalten wir $l = 0.000228$. Subtrahieren wir diesen Wert statt des Wertes $L = 0.001040$ von der Leitfähigkeit des Gemisches, so ergiebt sich für die Leitfähigkeit des Chlorammoniums (Kolumne II) der Wert 0.002774. Dieser Wert ist um 2.5 % kleiner als die Leitfähigkeit des reinen Chlorammoniums ohne Zusätze. Damit ist sicher und direkt bewiesen, dafs das Ammoniumion durch Ammoniak in genau derselben Weise beeinflufst wird, wie die Alkalikationen.

Untersuchung von Aminchlorhydrat-Ammoniakgemischen.

Tabelle. Elektrolyt: 0.0204 n. Methylaminchlorhydrat.

n	I.	II.	III.	IV.
—	0.002567	0.002567	—	—
0.110	0.002777	0.002393	0.000174	6.8
0.552	0.002966	0.002170	0.000397	15.5
1.02	0.003039	0.002004	0.000563	21.9

Tabelle. Elektrolyt: 0.0198 n. Dimethylaminchlorhydrat.

n	I.	II.	III.	IV.
—	0.002358	0.002358	—	—
0.110	0.002599	0.002209	0.000241	10.2
0.552	0.002851	0.002033	0.000325	13.8

Tabelle. Elektrolyt: 0.0173 n. Trimethylaminchlorhydrat.

n	I.	II.	III.	IV.
—	0.001988	0.001988	—	—
0.111	0.002393 (?)	0.001947	0.000041	2.1 (?)
0.55	0.002582	0.001728	0.000260	13.1
1.03	0.002642	0.001602	0.000386	19.4

Tabelle. Elektrolyt: 0.023 n. Tetramethylammoniumchlorid.

n	I.	II.	III.	IV.
—	0.002464	0.002464	—	—
1.03	0.003035	0.001997	0.000467	19.0
2.19	0.003174	0.001904	0.000560	22.7
4.52	0.003030	0.001800	0.000664	27.0
6.37	0.002813	0.001748	0.000716	29.1
9.26	0.002468	0.001683	0.000781	31.7
12.15	0.002218	0.001713	0.000751	30.5

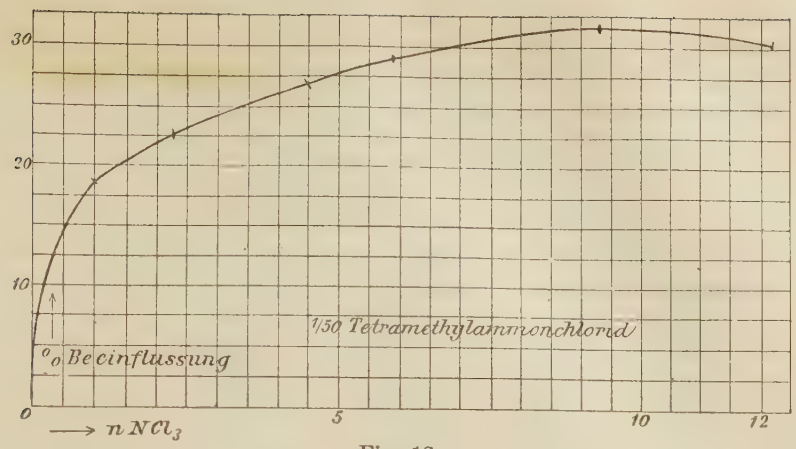

Fig. 12.

Tabelle. Elektrolyt: 0.0207 n. Piperidinchlorhydrat (aus Piperidinbase und HCl hergestellt).

n	I.	II.	III.	IV.
—	0.002067	0.002067	—	—
1.015	0.002739	0.001709	0.000358	17.1
2.20	0.002896	0.001626	0.000441	21.3
4.48	0.002789	0.001554	0.000513	24.8
6.38	0.002647	0.001587	0.000480	23.2
9.42	0.002398	0.001628	0.000439	21.2
12.06	0.002247	0.001737	0.000330	16.0

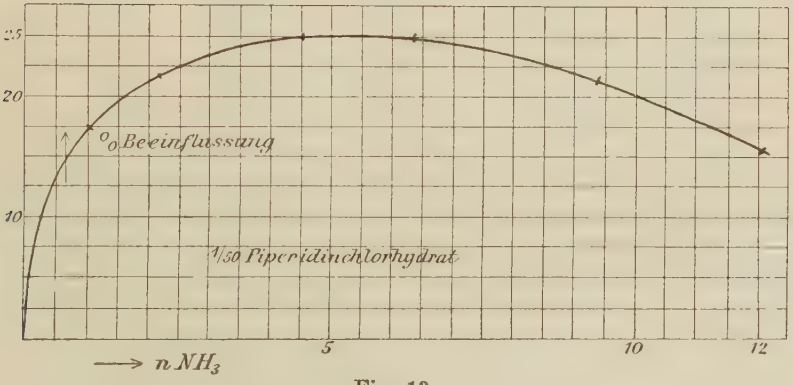

Fig. 13.

Tabelle. Elektrolyt: 0.105 n. Methylaminchlorhydrat.

n	I.	II.	III.	IV.
—	0.011580	0.01158	—	—
0.693	0.012155	0.01127	0.00031	2.7
1.39	0.012155	0.01102	0.00056	4.9
2.78	0.011963	0.01067	0.00091	7.9
4.17	0.011633	0.01037	0.00121	10.4

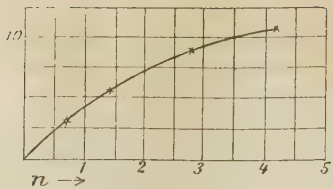

Fig. 14. $^1/_{10}$ Methylaminchlorhydrat.

Tabelle. Elektrolyt: 0.099 n. Dimethylaminchlorhydrat.

n	I.	II.	III.	IV.
—	0.01085	0.01085	—	—
0.693	0.01137	0.01048	0.00037	3.4
1.39	0.01139	0.01026	0.00059	5.4
2.78	0.01121	0.00991	0.00094	8.7
4.17	0.01098	0.00971	0.00114	10.5

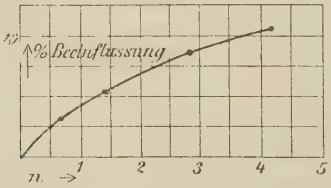

Fig. 15. $^1/_{10}$ Dimethylaminchlorhydrat.

Tabelle. Elektrolyt: 0.087 n. Trimethylaminchlorhydrat.

n	I.	II.	III.	IV.
—	—	—	—	—
0.693	0.01059	0.00970	—	—
1.39	0.01065	0.00952	—	—
2.78	0.01044	0.00914	—	—
4.17	0.01012	0.00885	—	—

(Durch ein nachträglich nicht mehr zu kontrollierendes Versehen hat sich für die ammoniakfreie Lösung ein falscher Wert ergeben. Der Gang der Zahlen schliefst sich aber augenscheinlich dem bei den übrigen 0.1-normalen an Aminchlorhydratlösungen gefundenen Gange an.)

Tabelle. Elektrolyt: 0.09 n. Piperidinchlorhydrat.

n	I.	II.	III.	IV.
—	0.00854	0.00854	—	—
0.693	0.00951	0.00863	?*	—
1.39	0.00951	0.00838	0.00016	1.9
2.78	0.00948	0.00819	0.00035	4.1
4.17	0.00931	0.00805	0.00049	5.7

* (Diese Bestimmung dürfte infolge CO_2-Fehlers falsch sein.)

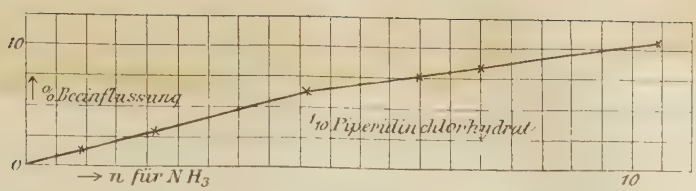

Fig. 16.

Tabelle. Elektrolyt: 0.1036 n. Piperidinchlorhydrat (aus Piperidinbase und HCl hergestellt).

n	I.	II.	III.	IV.
—	0.00936	0.00936	—	—
0.878	0.01021	0.00923	0.00012	1.3
2.23	0.01034	0.00907	0.00029	3.1
4.56	0.00999	0 00877	0.00059	6.3
6.49	0.00971	0.00866	0.00070	7.5
7.39	0.00952	0.00856	0.00080	8.6
10.43	0.00906	0.00839	0.00097	10.3

Tabelle. Elektrolyt: 0.115 n. Tetramethylammoniumchlorid.

n	I.	II.	III.	IV.
—	0.01120	0.01120	—	—
0.991	0.01163	0.01061	0.00059	5.3
2.14	0.01149	0.01022	0.00098	8.7
4.51	0.01082	0.00958	0.00162	14.5
9.00	0.00959	0.00879	0.00241	21.6
11.84	0.00895	0.00842	0.00278	24.8

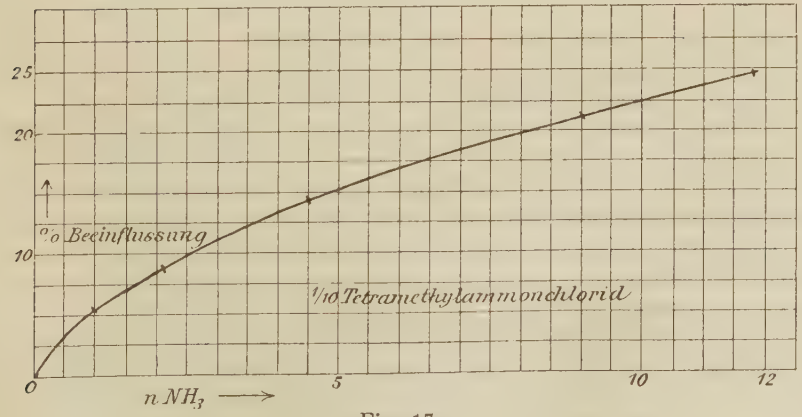

Fig. 17.

Wie das vorstehende Tabellenmaterial ergiebt, weicht das Verhalten der Chlorhydrate der organischen Stickstoffbasen vollkommen von dem der anorganischen Salze ab. Ursprünglich waren die Versuche mit den Ersteren zu dem Zwecke angestellt worden, eine event. Abhängigkeit der Hemmung der Wanderungsgeschwindigkeit von der Molekulargröfse des wandernden Ions aufzudecken. Dazu erschienen die Kationen der organischen Basen, die ein ziemlich beträchtliches Molekulargewicht haben, recht geeignet. Die Versuche zeigen aber, dafs zur Auffindung allgemeiner Gesetzmäfsigkeiten über Hemmung durch Ammoniak diese Salze absolut ungeeignet sind. Ein oberflächlicher Blick auf die beiliegenden Kurven, welche den Grad der Beeinflussung der Leitfähigkeit in seiner Abhängigkeit vom Ammoniakgehalt des Mediums illustrieren, zeigt schon, dafs hier ganz merkwürdige Komplikationen eintreten. Mehrere Punkte sind es, in denen sich die Chlorhydrate der organischen Basen von den anorganischen Salzen unterscheiden:

1. Die Gröfsenordnung der Beeinflussung ist stark von der Konzentration des beeinflufsten Salzes abhängig. (Vergl. die ganz analoge Verschiedenheit der Kurvenformen bei 0.02 und 0.1 Chlorammonium.)

2. Der chemische Charakter des Salzes fällt stark ins Gewicht. 1 Mol. Ammoniak setzt die Leitfähigkeit von 0.1-norm. Piperidinchlorhydrat um nur 1.3 % herab, dagegen die von 0.1-norm. Tetramethylammoniumchlorid um 5.3 %.

3. Der Verlauf der Beeinflufsungskurven ist durchaus nicht linear, die Kurven für 0.02-norm. Lösungen zeigen Maximalpunkte.

Hierin, sowie in ihrer Gestalt zeigen diese Kurven eine höchst auffällige Ähnlichkeit mit der Kurve für 0.02-norm. Chlorammonium. Diese Ähnlichkeit drängte mich zu dem Schlufs, dafs die von mir benützten Präparate stark mit Chlorammonium verunreinigt seien; gegen diesen Verdacht sprach allerdings die Herkunft der Präparate die mit einer Ausnahme sämtlich von Kahlbaum bezogen waren. Die Analyse der Präparate zeigte denn auch, dafs die Qualität derselben eine durchaus gute war. So mufste denn das seltsame Verhalten der Aminchlorhydrate in ihrer Natur begründet sein. Es ist vor der Hand unmöglich, eine Erklärung zu finden. Sicher scheint mir zu sein, dafs in allen den untersuchten Fällen nicht nur das Salz passiv beeinflufst wird, sondern auch seinerseits eine aktive Wirkung auf das Ammoniak ausübt. Der Modus, die stattfindende Beeinflussung als prozentische Abnahme der Leitfähigkeit

des Salzes zu berechnen, wurde nur der besseren Vergleichbarkeit mit den früheren Messungen wegen beibehalten. In Wirklichkeit liegt hier sicher ein recht komplizierter Mechanismus der Beeinflussung vor. Direkt rätselhaft ist das Auftreten von Maximalpunkten in den Beeinflussungskurven.

Jedenfalls verlohnt es sich der Mühe, die Frage näher zu untersuchen, ob homologe oder überhaupt chemisch verwandte Ionen sich in abnormer Weise zu beeinflussen vermögen.

Thesen.

1. Das Auramin ist als Pseudobase aufzufassen. Der freie Körper dürfte der Iminformel entsprechen, während den Salzen chinoïde Struktur zukommt.

2. Die Hauptaufgabe der anorganischen Chemie liegt heutzutage nicht auf speziellem, analytischem Gebiet, sondern in der Erforschung der Reaktionsverläufe und Gleichgewichte von allgemeinen Gesichtspunkten aus.

3. Die Einführung eines Staatsexamens für Chemiker mit der Vorbedingung der Maturnität ist ein dringendes Bedürfnis.

Lebenslauf.

Ich, Franz Goldschmidt, wurde zu Breslau am 27. Dezember 1878 als Sohn des Fabrikbesitzers Philipp Goldschmidt und seiner Frau Clara, geb. Skutsch geboren. Ich besuchte das Johannesgymnasium in Breslau, welches ich Michaeli 1896 mit dem Reifezeugnis verliefs, um an der Universität Breslau Chemie und Naturwissenschaften zu studieren. Drei Semester meiner Studienzeit verbrachte ich an auswärtigen Universitäten, und zwar das Sommersemester 1897 in Leipzig, das Sommersemester 1898 und das Wintersemester 1898/99 in München. Daselbst bestand ich am 20. Februar 1899 das Verbandsexamen vor den Herren Professoren v. Baeyer, Thiele und Muthmann.

In den Herbstferien 1899 beteiligte ich mich an einem physikochemischen Ferienkurs, den Herr Dr. Luther im Ostwald'schen Institut zu Leipzig abhielt.

Das Examen rigorosum bestand ich am 3. Juli 1901.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Baeumker, v. Baeyer, H. Buchner, F. Cohn (†), Lassar-Cohn, Chun, Ebbinghaus, Freudenthal, Hilger, Hintze, Heydweiller, Königs, Küster, Ladenburg, London, Luther, Meyer, Milch, Muther, Muthmann, Pauly, Pfeffer, Rosen, Scholtz, Sombart, Stern, Thiele, Wiedemann (†), Willstätter, Wislicenus, Wundt.

Ihnen allen spreche ich meinen besten Dank aus.